

**FLOR VE ARILAMIT YAN GRUPLU  
BİR METAKRİLAT POLİMERİNİN  
SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Türker DEVECİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

ARALIK,2017

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FLOR VE ARİLAMİT YAN GRUPLU BİR METAKRİLAT**  
**POLİMERİNİN SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYONU**

**TÜRKER DEVECİ**

**DANIŞMAN**

**Prof. Dr. İbrahim EROL**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ARALIK, 2017**

## TEZ ONAY SAYFASI

Türker DEVECİ tarafından hazırlanan “Flor ve arilamit yan gruplu bir metakrilat polimerinin sentezi ve kopolimerizasyonu “ adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 12/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. İbrahim EROL

**Başkan** : Doç. Dr. Mecit AKSU  
Düzce Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,



**Üye** : Prof. Dr. İbrahim EROL  
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,



**Üye** : Doç. Dr. Cemal ÇİFTÇİ  
Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,



Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun  
..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü



**BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI**

**Afyon Kocatepe Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım  
bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**12/12/2017**

**Türker DEVECİ**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### FLOR VE ARİLAMİT YAN GRUPLU BİR METAKRİLAT POLİMERİNİN SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYONU

Türker DEVECİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof.Dr.İbrahim EROL

Bu çalışmanın ilk basamağında 2-kloro-N-(2,4,6-triflorofenil) asetamid, sodyum metakrilat varlığında, asetonitril çözücüsünde, 70-80 °C’ de etkileştirilerek yer değiştirme tepkimeleri yardımıyla 2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil) amino] etil 2-metilprop-2-etonat(TFOMMA) monomeri sentezlendi ve karakterize edildi. Daha sonra TFOMMA monomerinin homopolimeri, cam ampul içerisinde, azot atmosferi altında, azobisisobütironitril(AIBN) başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde 65°C sıcaklıkta sentezlendi. Glisidilmetakrilat(GMA) TFOMMA monomerlerinin AIBN başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsü varlığında 65 °C sıcaklıkta kopolimerleri sentezlendi. Monomerin, homopolimerin ve kopolimerlerin yapıları, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimerdeki monomer bileşimi <sup>1</sup>H-NMR analiz ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin termal davranışları, termogravimetrik analiz(TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC) yöntemleri kullanılarak belirlendi.

**2017, xi + 60 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:**2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil) amino] etil 2-metilprop-2-etonat(TFOMMA), Glisidilmetakrilat(GMA) monomer reaktivite oranları, termal kararlılık, yumuşama sıcaklığı.

## **ABSTRACT**

M.Sc Thesis

### **SYNTHESIS AND COPOLYMERIZATION OF A NEW METHACRYLATE POLYMERS HAVING PENDANT FLUORINE AND ARYLAMIDE**

Türker DEVECİ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

**Supervisor:** Prof. Dr. İbrahim EROL

In the first step of this study, 2-oxo-2-[(2,4,6-trifluorophenyl) amino] ethyl 2-methylprop-2-enoate (TFOMMA) monomers were synthesized by the interaction of 2-chloro-N-(2,4,6-trifluorophenyl) acetamide in the presence of sodium methacrylate in acetonitrile at 70-80°C via displacement reaction. Homopolymer of TFOMMA monomer was then synthesized in a glass bulb under nitrogen atmosphere with azobisisobutyronitrile (AIBN) initiator at a temperature of 65°C in a 1,4-dioxane solvent. Copolymers of glycidylmethacrylate (GMA) TFOMMA monomers with AIBN initiator in the presence of 1,4-dioxane solvent at 65°C were synthesized. The structures of the monomers, homopolymers and copolymers were characterized by using IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR techniques. The monomer structure in copolymer was determined by <sup>1</sup>H-NMR analysis. The thermal behaviors of homopolymers and copolymers were determined by using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) methods.

**2017, xi+ 60 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** 2-oxo-2-[(2,4,6-trifluorophenyl)amino]ethyl 2-methylprop-2-enoate (TFOMMA), Glisidilmetakrilat (GMA), monomer reactivity ratios, thermal stability, glass transition temperature.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın seçimi, planlanması ve yürütülmesi sırasında ilgi ve alakasını desteğini hep sürdüren, bilgi ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr.İbrahim EROL'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan aileme ayrıca çok teşekkür ederim.

Tez aşaması sırasında desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Mehmet Onur HOŐSÖZ, Ahmet GÜLDİKEN ve Hatice ÖCAL'a çok teşekkür ederim.

.

Türker DEVECİ  
AFYONKARAHİSAR, 2017



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	ix
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER</b> .....	3
2.1 Polimer – Monomer .....	3
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.3 Polimerizasyon Prosesleri .....	4
2.3.1 Çözelti Polimerizasyonu .....	4
2.3.2 Kütle(Yığın veya Blok) Polimerizasyonu .....	5
2.4 Homopolimer – Kopolimer .....	9
2.5 Polimerleşme Reaksiyonları .....	10
2.5.1 Kondenzasyon(Basamaklı) Polimerizasyonu .....	11
2.5.2 Katılma(Zincir) Polimerizasyonu .....	11
2.5.2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu .....	12
2.5.2.1.1 Başlatıcılar .....	12
2.5.2.1.2 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler .....	13
2.5.3 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği .....	14
2.5.3.1 Başlama Basamağı .....	14
2.5.3.2 Çoğalma Basamağı .....	15
2.5.3.3 Sonlanma Basamağı.....	16
2.6 Kopolimerizasyon .....	18
2.6.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	20
2.6.1.1 İdeal Kopolimerizasyon .....	20
2.6.1.2 Seçenekli Kopolimerizasyon .....	21

2.6.1.3 Blok Kopolimerizasyonu.....	21
2.7 Monomer Reaktivlik Oranlarını Hesaplama Yöntemleri .....	23
2.7.1 Kelen –Tudos(K-T) Yöntemi.....	23
2.7.2 Fineman-Ross(F-R) Yöntemi.....	24
2.7.3 İverted Fineman-Ross Yöntemi .....	24
2.8 Polimerlerin Termal Özellikleri.....	25
2.8.1 Termogravimetrik Metot(TGA) .....	25
2.8.2 Diferansiyel Termal Analiz(DTA).....	26
2.8.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre(DSC).....	26
<b>3. ESTERLEŞME .....</b>	<b>27</b>
3.1 Esterlerin Fiziksel Özellikleri .....	27
3.2 Esterlerin Sentezi .....	28
3.2.1 Karboksilli Asit ve Alkollerin Tepkimesi ile Ester Eldesi.....	28
3.2.2 Karboksilli Asit Anhidritleri ve Alkollerin Tepkimesi ile Ester Eldesi.....	28
3.2.3 Asit Tuzlarının Alkil Halojenlerle Tepkimesi ile Ester Eldesi .....	28
3.2.4 Karboksilliasitlerin Gümüş Tuzlarının Alkil Halojenlerle Tepkimesi ile Ester Eldesi .....	29
<b>4. YAPISINDA FLOR VE METAKRİLAT İÇEREN POLİMERLERLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>30</b>
<b>5. MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>34</b>
5.1 Materyal .....	34
5.1.1 Kullanılan Cam Malzemeler .....	34
5.1.2 Kullanılan Cihazlar .....	34
5.1.3 Kullanılan Kimyasallar .....	34
5.2 Sentezler.....	35
5.2.1 2-Kloro-N-(2,4,6-triflorofenil) Asetamid(KFFA) Sentezi .....	35
5.2.2 2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil) Amino] Etil-2-metilprop-2-etonat(TFOMMA) Sentezi.....	36
5.2.3 Poli(2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil) Amino] Etil 2-metilprop-2-etonat) Sentezi.....	36
5.2.4 Kopolimerin Sentezi.....	37

<b>6. BULGULAR .....</b>	<b>39</b>
6.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu .....	39
6.1.1 2-Kloro-N-(2,4,6-triflorofenil) Asetamid(KFFA) Bileşiğinin Karakterizasyonu .....	39
6.1.2 2-Metilprop-2-etonat-(2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil) Amino] Etil-2-metilprop-2-etonat(TFOMMA) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	40
6.1.3 Poli(TFOMMA) Bileşiğinin Karakterizasyonu .....	42
6.1.4 KopolimerinKarakterizasyonu .....	44
6.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi .....	47
6.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması.....	47
6.3 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri .....	51
6.3.1 Poli(TFOMMA) ve Poli(TFOMMA-ko-GMA) Polimerlerinin Termal Kararlılıkları.....	51
<b>7. SONUÇ .....</b>	<b>54</b>
<b>8. KAYNAKLAR .....</b>	<b>55</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>60</b>

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

---

$r_d$	Radikal Üreme Hızı
$k_d$	Başlatıcı Parçalanmasına İlişkin Hız Sabiti
$f$	Başlatıcının Etkinlik Faktörü
$[I_2]$	Başlatıcı Konsantrasyonu
$M$	Monomer
$M\bullet$	Monomer Radikali
$r_i$	Monomerlerin Radikaller Çoğalma Hızı
$R\bullet$	Radikallerin Konsantrasyonu
$r_t$	Sonlanma Hızına Ait Kinetik Eşitlik
$K$	Polimerizasyon Hız Sabiti
$r$	Monomer Reaktivite Oranı
$M_n$	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_w$	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

### Kısaltmalar

---

AIBN	Azobisizobütironitril
-OH	Hidroksil Grubu
-COOH	Karboksil Grubu
-NH <sub>2</sub>	Amin Grubu
H <sub>2</sub> O	Su
HCl	Hidroklorik Asit
NH <sub>3</sub>	Amonyak
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen Peroksit
UV	Ultraviyole Spektroskopisi
IR-FTIR	Infrared Spektroskopisi
NMR	Manyetik Rezonans Spektroskopisi
K-T	Kelen-Tüdos Yöntemi
F-R	Fineman-Ross Yöntemi
T <sub>g</sub>	Camsı Geçiş Sıcaklığı

Tm	Kristal Erime Noktası
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
PTFE	Politetrafloroetilen
<sup>13</sup> C-NMR	<sup>13</sup> C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	<sup>1</sup> H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
PMPA	Poli(metilmetakrilat-ko-fenil) Metakrilat
GMA	Glisidilmetakrilat
PDS	Potasyumperoksi Disülfat
PGMA	Poli(glisidil metakrilat)
H3PO4	Fosforik Asit
GCPA	Gliserin Karbonat Metakrilat
KFFA	2-kloro-N-(2,4,6-triflorofenil Asetamit)
TFOMMA	2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil)Amino] Etil-2-metilprop 2-etonat

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Çözelti Polimerizasyonu .....	4
Şekil 2.2 Kütle Polimerizasyonu ile Küçük Boyutlarda Poli(Metil Metakrilat) Levhalar	6
Şekil 2.3 Süspansiyon Polimerizasyonu Ortamı ve Monomer Damlları.....	7
Şekil 2.4 Emülsiyon Polimerizasyonu .....	9
Şekil 2.5 Polivinil Klorür Homopolimeri.....	9
Şekil 2.6 Stiren-Akrilonitril Kopolimeri .....	9
Şekil 2.7 Kondenzasyon Polimerleşmesi .....	11
Şekil 2.8 Azobisisobütironitril(AİBN) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu .....	12
Şekil 2.9 (a) Benzoilperoksit (b) Bisfenilasetilperoksit Başlatıcıları .....	13
Şekil 2.10 Radikal Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler R: H, Cl, Metil, Fenil, Piridinil... ..	14
Şekil 2.11 Radikallerin Monomerlere Katılma Reaksiyonu .....	16
Şekil 2.12 Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu .....	17
Şekil 2.13 Orantısız Sonlanma Reaksiyonu .....	17
Şekil 2.14 Radikalik Sonlanma Raksiyonu .....	17
Şekil 3.1 Karboksilik Asit ile Alkollerin Tepkimesi.....	288
Şekil 3.2 Karboksilik Asit Klorür ve Alkollerden Eter Eldesi	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
Şekil 3.3 Asit Anhidritlerin Alkollerle Tepkimesi .....	289
Şekil 3.4 Asit Tuzlarının Alkil Haloyenürlerle Tepkimesi .....	29
Şekil 5.1 2-kloro-N-(2,4,6,-triflorofenil) Asetamid(KFFA) Sentezi.....	366
Şekil 5.2 2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil) Amino] Etil 2-metilprop-2-etonat(TFOMMA) Sentezi.....	366
Şekil 5.3 Poli(2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil) Amino] Etil 2-metilprop-2-etonat) Sentez Reaksiyonu.....	377
Şekil 5.4 Kopolimer Sentezi.....	388
Şekil 6.1 KFFA Bileşiğine ait FTIR Spektrumu .....	39
Şekil 6.2 TFOMMA Monomerine ait FTIR Spektrumu .....	400
Şekil 6.3 TFOMMA Monomerine ait <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	411
Şekil 6.4 TFOMMA Monomerine ait <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	422

<b>Şekil 6.5</b> Poli(TFOMMA)' ya ait FTIR Spektrumu.....	433
<b>Şekil 6.6</b> Poli(TFOMMA)' ya ait <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	444
<b>Şekil 6.7</b> Poli(TFOMMA-ko-GMA)(0,53:0,47) Kopolimerine ait FTIR Spektrumu.....	45
<b>Şekil 6.8</b> Poli(TFOMMA-ko-GMA)(0,53:0,47) Kopolimerine ait <sup>1</sup> H-NMR(üstte) ve <sup>13</sup> C-NMR(altta)Spektrumu.....	46
<b>Şekil 6.9</b> Poli(TFOMMA-ko-GMA) Kopolimer Sistemi için.....	49
<b>Şekil 6.10</b> Poli(TFOMMA-ko-GMA) Sisemi İçin (G-H) Grafiği.....	500
<b>Şekil 6.11</b> Poli(TFOMMA)' ya ait TGA Eğrisi .....	522
<b>Şekil 6.12</b> Poli(TFOMMA-ko-GMA)(%50GMA)' ya ait TGA Eğrisi.....	533

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Çizelge 5.1</b> Sentezlenen Kopolimerin Monomer, GMA, Başlatıcı ve Çözücü Değerleri .....	38
<b>Çizelge 6.1</b> Kopolimerlerde Monomerlerin Karışım ve Bileşim Oranları.....	47
<b>Çizelge 6.2</b> Poli(TFOMMA-ko-GMA) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdos Parametreleri.....	48
<b>Çizelge 6.3</b> TFOMMA ile GMA' nın Serbest Radikal Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivite Oranları Arı TFOMMA Monomerinin Reaktiflik Oranı .....	51



## 1.GİRİŞ

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kimyasal bağla bir araya gelmesi sonucu oluşan büyük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimeri oluşturan yapılara monomer denir.

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme veya dokunma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta kullandıkları çoğu malzemeyi ise çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddelerden yapmışlardır. Daha sonraları plastik poşet, plastik tabak, sentetik kumaş, suni deri türü adlandırmaların yapıldığı bazı ürünler kullanılmaya başlanmıştır. Sözü edilen yollarla elde edilen polimerlerden yapılır. Yün, pamuk, keten türü doğal lifler ve doğal kauçuğun temel yapısı da polimerdir. Polimerler, iri moleküllü kimyasallardır. Bazı maddelerin (polimerlerin) moleküllerinin, geleneksel kimyasal maddelerin moleküllerinden çok büyük olabileceğine yönelik ilk görüş 1920 de Staudinger tarafından ortaya atılmıştır. Staudinger'in bu önerisi 10 yıl sonra 1930 da kabul edilmiş ve polimer kelimesi de 1930'lardan sonra bilimsel alanda kullanılmaya başlanmıştır(Saçak 2005).

1930'lardan başlamak üzere, özellikle 2.Dünya Savaşı'ndan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir.Bunun nedeni,polimerkimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif,elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan b malzemelerin, insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, kavlar ve nome karışımından kurşungeçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan iyi olan poli(metil metakrilat)'tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir(Saçak 2002).

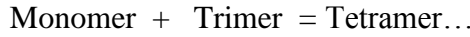
Polimerler, hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarla kullanıma uygun, dekoratif, yalıtkan, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların

da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Koroğlu2006).

## 2.POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

### 2.1 Polimer–Monomer

Birbirine kovalent bağla bağlanan küçük mol kütleli kimyasal moleküllere monomer denir. Yunanca da mono ‘tek’ poli ise ‘çok’ anlamına gelir. Monomer, polimerin yapısındaki tekrar eden en küçük moleküllerdir. İki monomerin bağlanmasıyla dimer, üç monomerin bağlanmasıyla oluşan moleküle trimer denir.



(n)tane Monomer = Polimer

Polimer ise çok sayıda monomerin bir araya gelerek bağlanmasıyla oluşan makro moleküllerdir. Polimer molekülleri polimerleşme(polimerizasyon) reaksiyonu sonucu oluşur. Polimer molekülünün yapısında onlarca, yüzlerce, binlerce monomer molekülü bulunabilir.

Polimerler büyük molekül olduklarından aralarındaki Van Der Walls çekim kuvvetleri de güçlüdür. Bu nedenle polimerlerin erime ve kaynama noktaları monomerlere göre dahayüksektir. Bu özellikte polimerlerin daha sert, sağlam, dayanıklı madde olmalarını sağlar(Megep Ank. 2008).

### 2.2Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri bazı özelliklerine göre 7 grupta sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmayı şu şekilde yapabiliriz;

- I. Molekül ağırlıklarına göre(oligomer, makromolekül)
- II. Doğada bulunup bulunmasında göre(doğal, yapay)
- III. Organik ya da anorganik olmalarına göre(organik, anorganik)
- IV. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre(termoplastik, termoset)
- V. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre(düz, dallanmış, çapraz bağlı)
- VI. Zincir yapısına göre(homopolimer, kopolimer)
- VII. Sentezlenme şekillerine göre(kondenzasyon, katılma)(Erol 2002).

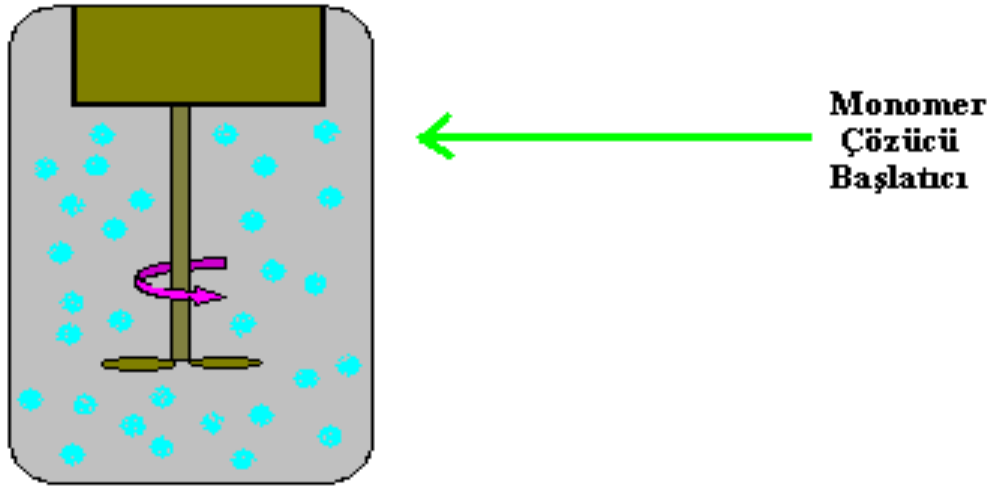
## 2.3 Polimerizasyon Prosesleri

Polimerlerin elde edilmesinde başlıca dört çeşit yöntem kullanılır:

- I. Çözelti Polimerizasyonu
- II. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu
- III. Süspansiyon Polimerizasyonu
- IV. Emülsiyon Polimerizasyonu

### 2.3.1 Çözelti Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yönteminde seyreltici faz veya uygun bir çözücü içinde yürütülür. Çözelti polimerizasyonunda çözücü öyle iyi seçilmeli ki hem monomeri hem de oluşmuş polimeri iyice çözünebilsin. Çözelti polimerleşmesinde çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi kolaydır ve polimerleşme ısısı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenir. Fakat kullanılan çözücü, polimerik radikal ile transfere giriyorsa, ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. O halde çözücü seçerken transfer sabitinin küçük olmasına özellikle dikkat edilmesi gerekir(Sroog 1991).



Şekil 2.1 Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun avantajları:

- I. Viskozitenin düşük olması,
- II. Sıcaklık kontrolünün sağlanması,
- III. Ürünün hemen kullanılabilmesi(boya, yapıştırıcı).

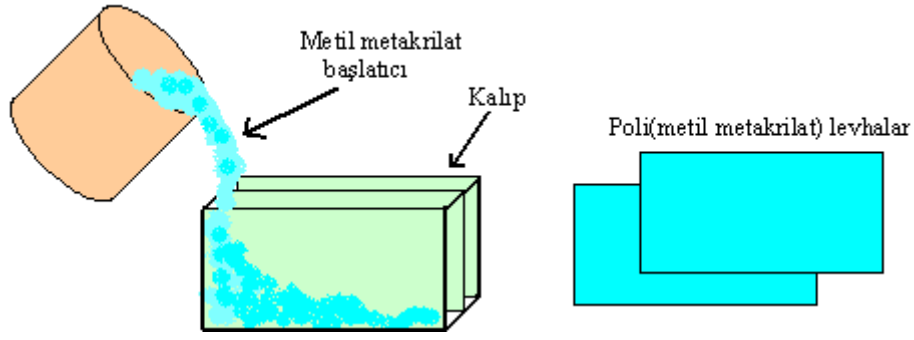
Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları:

- I. Karışımın mol kütlelerini düşürür,
- II. Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekir, bu da maliyeti yükseltir,
- III. Çözücü dikkatli seçilmezse çevre kirliliği oluşturabilir(Megep Ank. 2008).

### **2.3.2Kütle(Yığın veya Blok) Polimerizasyon**

Bu tür polimerizasyonda monomer içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belirli bir sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir.

Prosesle polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma vb. gibi prosesleri gerektirmez doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca diğer proseslere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir. Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay kolay uzaklaştırılmaması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerizasyonunda dikkat edilmelidir. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır(Saçak2002).



**Şekil 2.2**Kütle Polimerizasyonu ile Küçük Boyutlarda Poli(Metil Metakrilat) Levhalar

Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlükleri şunlardır:

- Polimerizasyon hızının yüksek olması,
- Uygulama kolaylığı,
- Ekonomik olması,
- Temiz polimer eldesi,
- Polimerin doğrudan işlenebilmesi(Megep Ank.2008).

### 2.3.3 Süspansiyon Polimerizasyonu

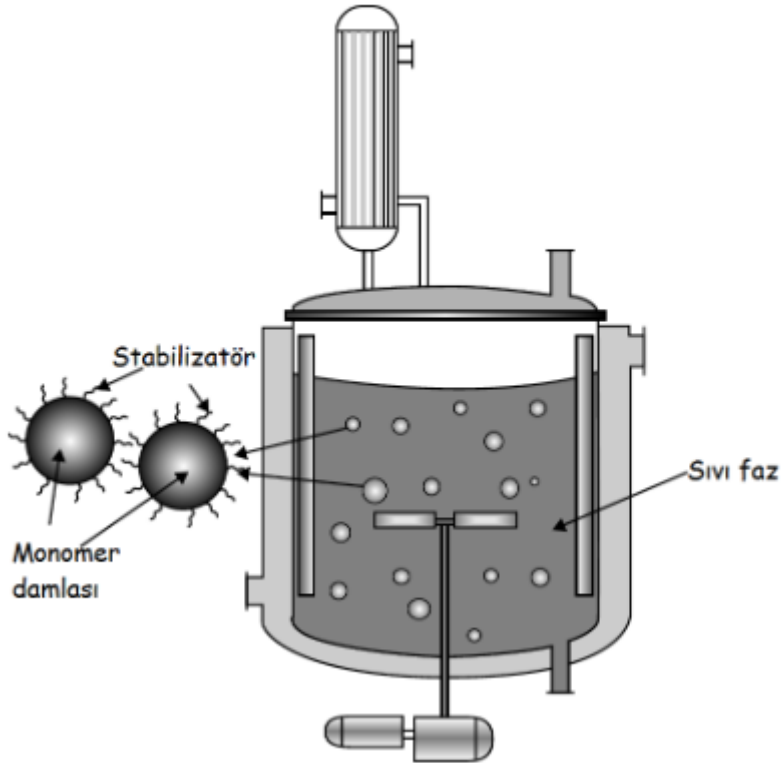
Süspansiyon polimerleşmesinde önce başlatıcı monomerde çözülür sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Oluşan damlalar 0,01-0,5 cm çapındadır. Partikül çapı kullanılan stabilizatöre ve ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişir. Polimerizasyonda başlatıcı olarak monomerde çözülen başlatıcılar (benzoil peroksit, azobisisobütüronitrile(AIBN)) kullanılır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözülebilen (karboksimetil/selüloz, toz halinde potasyum karbonat, polivinil alkol gibi) stabilizatörler katılır. Bu yöntemde polimerizasyon ısısı ortamdaki su tarafından giderilir ve kesin sıcaklık kontrolü sağlanır. Polimer çok küçük parçacıklar halinde elde edildiğinde paketlenmeye, işlemeye çok elverişlidir. Süspansiyon polimerizasyonu bu bakımdan diğer polimerleşme metotlarından üstünlük gösterir ve sanayide yaygın olarak kullanılır. Stiren, vinil klorür, vinil asetat, metal metakrilat bu işleme polimerleştirilebilir(Özçakır 2014).

Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları:

- I. Isı aktarımı kolaydır,
- II. Sıcaklık kontrolü kolaydır,
- III. Ürün yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilir,
- IV. Organik çözücü kullanılmaması,
- V. Yığın ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olması.

Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları:

- I. Daha çok kesikli üretime uygundur,
- II. Ortamdaki maddelerden kaynaklanan polimerin kirlenmesi,
- III. Suyun ve stabilizatörün polimerden uzaklaştırılması, kurutulması gibi yan işlemler gerektirmesi bunun ekonomik açıdan yük oluşturması(Megep Ank. 2008).



Şekil 2.3 Süspansiyon Polimerizasyonu Ortamı ve Monomer Damlaları

### 2.3.4Emülsiyon Polimerizasyonu

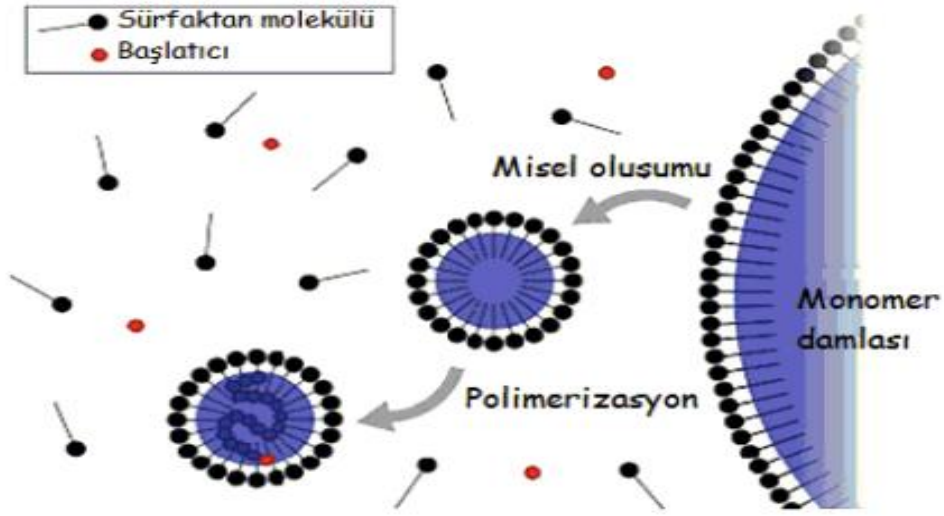
Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonu tekniği, özellikle sentetik kauçukların polimerizasyonuna yatkındırve ilk kez 1927’ de bütadien, hidrojen peroksit kullanılarak bu yöntemle polimerleştirilmiştir.

Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu önemli iki nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir. Ayrıca;

- I. Isı aktarımının kolaylığı,
- II. Viskozite düşüklüğü,
- III. Sıcaklık kontrolünün kolaylığı,
- IV. Organik çözücünün kullanılmaması,
- V. Ürünün doğrudan kaplama, yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilmesi,
- VI. Yığın ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olması gibi yararları vardır.

Ancak polimerden misel yapıcının uzaklaştırılması zordur ve bu özellik emülsiyon polimerizasyonu için önemli bir dezavantajdır(İnt.Kyn. 1).

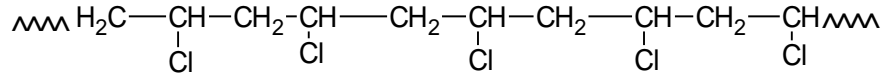




Şekil 2.4 Emülsiyon Polimerizasyonu

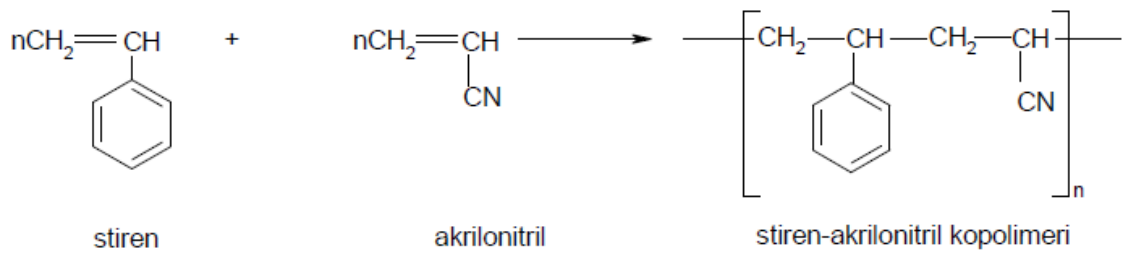
## 2.4 Homopolimer–Kopolimer

Tek cins monomerden oluşan polimerlere homopolimer denir. Polipropilen, polietilen, polistiren, polivinil klorür gibi polimerler örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.5 Polivinil Klorür(PVC) Homopolimeri

İki veya daha fazla farklı monomerden oluşan polimerlere ise kopolimer denir. Akrilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte polimerizasyonu örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.6 Stiren-Akrilonitril Kopolimeri

Kopolimerler monomerlerin dizilişlerine göre üç gruba ayrılır.

**1) Ardışık Kopolimer:** Ardışık kopolimerde, A ve B monomer birimleri polimer zincirinde bir A bir B olacak şekilde sıralanmıştır. Bu tür kopolimerlerin özellikleri, homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

**2) Blok Kopolimer:** Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki blokluk kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu yer alır.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B

**3) Düzensiz Kopolimer:** Bu tip kopolimerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Düzensiz kopolimerlerin özellikleri çoğu kez kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır (Beşergül 2003).

-A-A-B-B-B-A-B-A-B-B-A-B-A-B-A-A-B-B-

## 2.5 Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

- I. Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu
- II. Katılma (zincir) polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

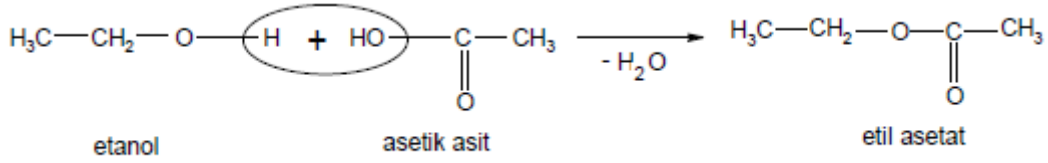
- I. Serbest radikal polimerizasyonu
- II. İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu (Erol 2002).

### 2.5.1Kondenzasyon(Basamaklı) Polimerizasyonu

Basamaklı polimerler; kondenzasyon, Micheal Katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu turu organik tepkimelerle hızlandırılabilir. Bu tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondenzasyon tepkimeleridir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez “kondenzasyon polimerizasyonu” kavramı kullanılır.

Kondenzasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, birmolekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  turu fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  gibi küçük moleküller ayrılır.

Monofonksiyonel bir alkol olan etil alkol ve monofonksiyonel bir asit olan asetik asit,



Şekil 2.7Kondenzasyon Polimerleşmesi

şeklinde ilerleyen kondenzasyon tepkimesiyle etil asetat molekülü sentezlenir(Saçak 2002).

### 2.5.2Katılma(Zincir) Polimerizasyonu

Katılma, zincir reaksiyonlarıyla monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleriyle meydana gelmektedir(Top 2004). Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye

girmemiş monomerler bulunur(Saçak 2002). Katılma polimerizasyonu serbest ve iyonik olmak üzere iki çeşittir.

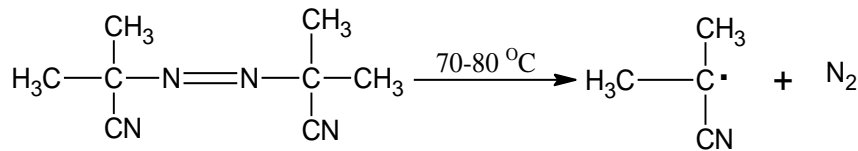
### 2.5.2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Doymamış moleküllerin zincir büyüme reaksiyonları radikaller veya iyonlarla başlatılır. Başlatıcılar bir monomer birimine etki ederek diğer bir monomerle bağlanabilecek aktif merkezli bir ara bileşik oluşturur. Bu ara bileşiğe bir monomerin katılmasıyla daha büyük bir aktif merkez bileşiği meydana gelir ve böylece devam ederek zincir hızla büyür. Büyüyen zincirdeki serbest radikal bir monomer molekülüne geçebilir. Zincir büyümesi reaktif merkezin büyümesiyle sonlanacağından, transfer edilen reaktif merkez diğer bir polimer zincirinin veya polimer zincirindeki bir dalın büyümesini başlatır(Beşergil2003).

#### 2.5.2.1.1 Başlatıcılar

Radikalik katılma polimerizasyonunun başlatılabilmesi için monomer varlığında polimerizasyon sisteminde serbest radikal oluşturabilen bir etken kullanılmalıdır(Saçak1998). En çok kullanılan başlatıcılar azo bileşikleri ve peroksitlerdir.

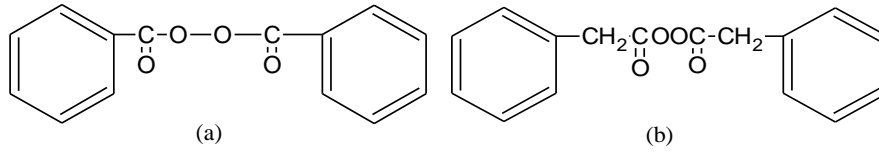
**1) Azo Bileşikleri:** Özellikle kütle ve çözelti polimerizasyonunda kullanılabilir. Bu bileşik termal olarak birinci derece bir reaksiyon kinetiği ile kantitatif olarak azot ve (monomer yokken) tetrametilsüksinodinitril vermek üzere parçalanır. 60-70°C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir.



Şekil 2.8 Azobisisobütironitril(AIBN) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu

**2) PeroksitBileşikleri:** Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksit bileşikleri yer alırlar. Bu bileşiklerde O-O bağı içerirler. Hidrojen peroksit(HOOH)'deki hidrojen atomlarından biri veya ikisi çeşitli anorganikveya organik radikallerle yer değiştirir. Monosübstitüe hidrojen peroksit asidin gücüne bağlı olarak hidroperoksit veya perasit olarak adlandırılır. Peroksit terimi ise disübstitüe bileşikler için kullanılır.

Disübstitüe peroksitler genel olarak hidroperoksitlere göre ısıyla daha kolayca parçalanırlar. Bu davranışta elektronik etkiler rol oynasa da sterik faktörler önemlidir. Örneğin; benzer bileşikler olan benzoil peroksit ve bisfenilasetilperoksit buna örnektir(İnt.Kyn.2). İkinci bileşik 0°C de parçalanırken, birincisi 70°C de parçalanır.

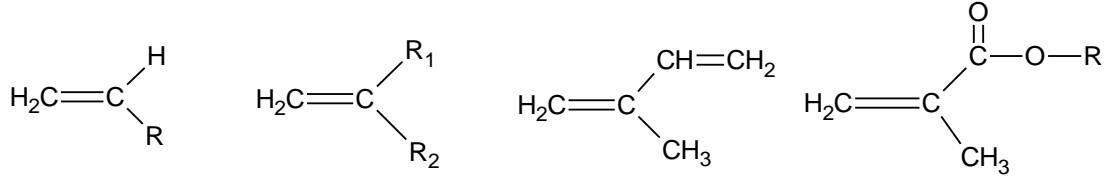


Şekil 2.9(a) Benzoilperoksit, (b) Bisfenilasetilperoksit Başlatıcıları

- 3) Dikünil Peroksit
- 4) N-Nitrosoakrilanilit
- 5) p-Brombenzen Diazohidroksit
- 6) Trifenilmetil Azobenzen
- 7) Tetrafenil Süksinonitril
- 8) Persülfatlar

#### 2.5.2.1.2Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

Genel olarak kullanılan monomerler monosübstitüe alkenler, olefinik yapılı moleküller, 1,1-disübstitüe alkenler veya alkadienler(konjuge alkenler) olabilir.



**Şekil 2.10**Radikal Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler R: H, Cl, Metil, Fenil, Piridinil...

Monomerdeki(C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi, diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından %30 kadar daha zayıftır (Fessenden ve Fessenden 1992).

Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, çift bağı pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur(Özçakır 2014).

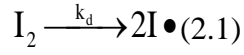
### 2.5.3Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

Radikalik katılma polimerizasyonu diğer zincir tepkimeleri gibi başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerler(Saçak1998).

#### 2.5.3.1Başlama Basamağı

Radikalik polimerizasyonun başlaması için gerekli olan radikaller termal olarak ortaya çıkabildikleri gibi radyasyon etkisi veya kimyasal olarak da oluşturulabilir. Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlarlar. Serbest radikal üreten maddelerle başlatılan polimerizasyonlar termal polimerizasyonlardan daima çok daha hızlıdır. Serbest radikaller, çift bağdaki elektronlarından biri ile monomere bağlanırken diğeri elektronun çiftleşmemiş olarak

ayrıldığı kabul edilmiştir.  $I_2$  şeklindeki bir başlatıcı ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak aşağıdaki şekilde parçalanır.



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı( $r_d$ );

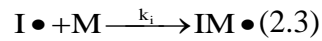
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.2)$$

**$k_d$** : Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti

**$f$** : Başlatıcının etkinlik faktörü

**$[I_2]$** : Başlatıcı konsantrasyonu

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerle tepkimesi,



Monomerlerin radikaller çoğalma hızına( $r_i$ ) ait kinetik eşitlik;

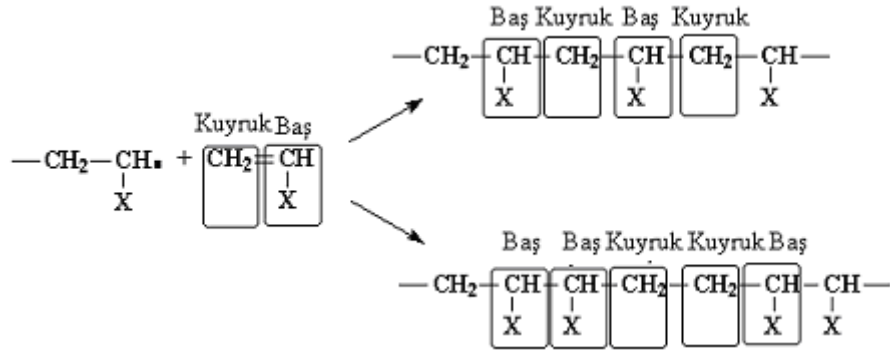
$$r_i = k_i \cdot [I \bullet] [M] \quad (2.4)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısını da dikkate alacak olursak,

$$r_i = r_d = 2k_d f [I_2] + r_{i, Termal} \quad (2.5)$$

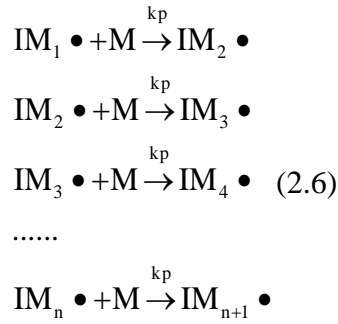
### 2.5.3.2 Çoğalma Basamağı

Reaksiyonun ilerlemesi sırasında monomer zinciri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi Baş-Kuyruk, Baş-Baş veya Kuyruk-Kuyruk birleşimiyle ilerleyebilir. Her iki tip zincir içerisinde rastlantısal olarak tekrarlanabilir.



Şekil 2.11 Radikallerin Monomerlere Katılma Reaksiyonu

Monomer radikaline diğer monomerlerin katılması aşamasıdır. Bu reaksiyonlardaki hız sabitinin değeri, pek çok kimyasal reaksiyon hız sabitine göre oldukça fazladır.



Büyüyen bir aktif zincirin ömrü çok kısadır.

Bin monomer içeren bir zincir  $10^{-2} - 10^{-3}$  saniyede oluşur. Çoğalma basamağına ait kinetik eşitlik;

$$r_p = k_p [M][R\bullet] \quad (2.7)$$

Burada  $[R\bullet]$  terimi ortamdaki her tür radikalin konsantrasyonudur.

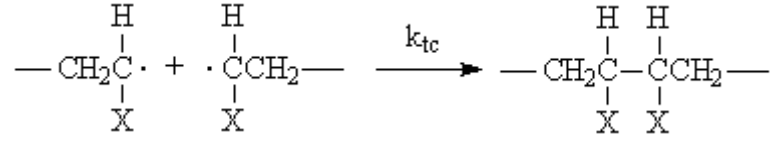
### 2.5.3.3 Sonlanma Basamağı

Radikallerin ortadan kalkma aşaması ise sonlanma basamağı olarak adlandırılır. Sonlanma için iki olası yol söz konusu olabilir (Baysal 1994).



## I) Birleşme ile Sonlanma

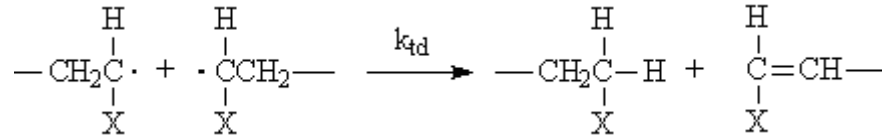
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.12 Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu

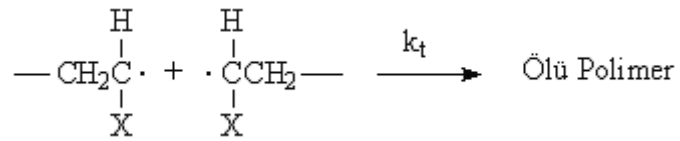
## II) Orantısız Sonlanma

Hidrojen transferi iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 2.13 Orantısız Sonlanma Reaksiyonu

Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü polimerler meydana gelir.



Şekil 2.14 Radikalik Sonlanma Reaksiyonu

Sonlanma hızına ( $r_t$ ) ait kinetik eşitlik;

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.8)$$

$$r_t = 2k_t [R\cdot]^2 \quad (2.9)$$

Ortamdaki radikal konsantrasyonu ne kadar fazla olursa, radikal moleküllerin sonlanma hızları o kadar fazla olacaktır. Böylece bu oluşacak polimerin mol tartısı radikal

konsantrasyonunun artması ile azalır. Kararlı hal koşulu nedeniyle radikallerin oluşumu ile tükenme hızının değişmeyeceğinden(Özçakır2014);

$$r_t = r_d = 2k_t [R\bullet]^2 (2.10)$$

$$r_d = 2k_d f [I_2] (2.11)$$

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

$$[R\bullet] = \sqrt{\frac{2k_d f [I_2]}{2k_t}} (2.12)$$

$$r_p = k_p [M] [R\bullet] (2.13)$$

$$r_p = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} [I_2]^{1/2} [M] (2.14)$$

Polimerizasyon hız sabiti K;

$$K = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} (2.15)$$

Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

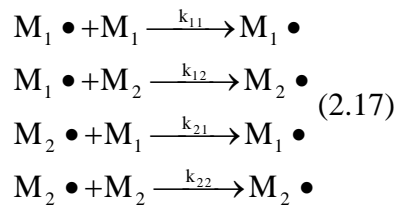
$$r_p = K [I_2]^2 [M] (2.16)$$

## 2.6Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştiğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük öneme sahiptir. Polimer kimyacı, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilebilmesi hemen hemen

sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir(Şahin 2014).

Polimerizasyon ortamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimerin yanında kopolimer de meydana gelir. Kopolimerizasyon mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktifliklerinin monomerden monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır.  $M_1\bullet$  ve  $M_2\bullet$ radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ ve } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.18)$$

Genel olarak bu iki oranın farklı olacağını söylenir. Çünkü kullanılan monomerlerin aktiflikleri farklıdır.  $r_1 > 1$   $M_1$  homopolimerize olma eğiliminde,  $r_1 < 1$  ise kopolimerize olmayı tercih eder(Özçakır2014).

Monomerlerin diziliş sırasına göre dört tür kopolimer elde edilebilir. Reaksiyon ortamında A ve B iki ayrı cins monomer olsun.

1) İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş polimerlere **rastgele kopolimerler**;

A-B-A-A-A-B-B-A

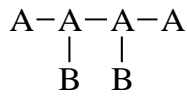
2) A ve B monomerlerin polimer zinciri boyunca art arda sıralanarak oluşturduğu polimerlere **ardışık kopolimerler**;

A-B-A-B-A-B-A-B

3) A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerlerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen polimerlere **blok kopolimerler**;



4) A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıyla elde edilen dallı polimerlere **aşı kopolimerler** denir (Saçak2004).



## 2.6.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri

### 2.6.1.1 İdeal Kopolimerizasyon

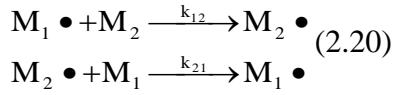
Bir kopolimerizasyon sisteminde büyümekte olan  $M_1\bullet$  ve  $M_2\bullet$  radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Burada,

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad r_1 = \frac{1}{r_2} \quad (2.19)$$

Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olarak rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve 2-viniltiyofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ( $r_1=0,35$  ve  $r_2=3,10$ ;  $r_1.r_2=1,09$ ) (Şahin2014).

### 2.6.1.2Seçenekli Kopolimerizasyon

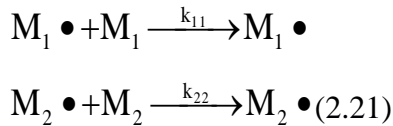
Seçenekli kopolimerizasyonda, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktiflik oranları arasında  $r_1=r_2=0$ ,  $r_1.r_2=0$  ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktiflik parametreleri  $0<r_1.r_2<1$  arasında yer alır.  $r_1.r_2$  çarpımı sıfıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal polimer oluşturma eğilimini gösterir.  $r_1.r_2$  çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarakta monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşimini de içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktifliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktifliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktifliği düşük olan monomerin fazlası bulunur.



Burada reaksiyon hız sabitleri arasında  $k_{12} \gg k_{11}$ ,  $k_{21} \gg k_{22}$  ilişkisi vardır. Böylece  $M_1$  ve  $M_2$  temel moleküllerinin arka arkaya sıralandığı, bir makromolekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve dietil fumarat monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ( $r_1=0,30$  ve  $r_2=0,07$ ;  $r_1.r_2=0,021$ )(Özçakır2014).

### 2.6.1.3 Blok Kopolimerizasyonu

Bu kopolimerizasyonda monomer reaktiflik oranları arasında  $r_1.r_2>1$  bağıntısı vardır. Blok kopolimerizasyonuna ender rastlanır. Eğer  $r_1$  ve  $r_2$  birden çok büyükse her iki monomer aynı zamanda homopolimer vererek polimerleşir.



Buna göre  $M_1$  monomeri ve  $M_1\cdot$ radikali ile  $M_2$  monomeri ve  $M_2\cdot$ radikali ile birleşerek yalnız  $M_1$  ve  $M_2$  temel moleküllerinden oluşan bir blok kopolimeri elde edilir. Blok kopolimerde reaksiyon hız sabitleri arasında  $k_{11} \gg k_{12}$  ve  $k_{22} \gg k_{21}$  ilişkisi vardır.

Reaktivite oranlarının hesaplanması sonucu bulunan  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri şu şekilde kıyaslanır.

i.  $r_1=r_2$  hali

$k_{11}=k_{12}=k_{22}=k_{21}$  olduğundan polimerdeki  $M_1$  ve  $M_2$ ' nin sıralanışı istatistiksel olmakla birlikte oranları bunların başlangıçtaki oranlarına eşittir. Bu şekilde ideal veya gelişigüzel kopolimerelde edilir.

ii.  $r_1<1$  ve  $r_2<1$  hali

$k_{11}<k_{12}$  ve  $k_{22}<k_{21}$  olduğundan her büyüyen uç son grubundakinden farklı bir monomerle birleşmeye çalışır.  $r_1$  ve  $r_2$  birden ne kadar küçük ise  $M_1$  ve  $M_2$ ' nin polimerdeki dizilişi o kadar düzenli olur. Böylece alternatif kopolimerler oluşur.

iii.  $r_1>1$  ve  $r_2>1$  hali

$k_{11}>k_{12}$  ve  $k_{22}>k_{21}$  olduğundan aynı monomerlerin art arda katılmasıyla zincir büyür. Bunun sonucu blok kopolimerler elde edilir.

iv.  $r_1<1$  ve  $r_2=0$  hali

Bu durumda  $M_1$  monomeri bulunduğu sürece kopolimer oluşur.  $M_1$  bitince tepkime durur. Bu hal için kopolimer eşitliği:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2.22)$$

Bu noktada kopolimerdeki monomerlerin oranı başlangıçtaki monomerlerin oranına eşit olur. Buna azeotropik bileşim denir. Bunun dışındaki noktalarda bir monomer diğerine kıyasla daha çabuk azaldığından ortamdaki monomer derişimleri devamlı değişir. Bu nedenle polimerdeki monomerlerin oranları ve sıralanışı da değişir(Şahin 2014).

## **2.7 Monomer Reaktiflik Oranlarını Hesaplama Yöntemleri**

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü(pratikte % 15 kadar dönüşümlüler kabul edilmektedir) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilebilir(Erol1997). İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin farklı aktiviteye sahip olmalarındandır. Genel olarak iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır(Akar1981).

Reaktiflik parametrelerinin( $r_1$  ve  $r_2$ ) deneysel olarak belirlenebilmesi için monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları hazırlanarak düşük dönüşümlü kopolimerizasyona uğrattılır. Elde edilen kopolimerler analiz edilir. Elementel analiz, reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçümler, UV, IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin birleşim oranı tespit edilir. Reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir.

### **2.7.1 Kelen –Tudos(K-T) Yöntemi**

Değişik monomer bileşimlerinde düşük dönüşümlü(% 15) kopolimerler hazırlanır. Kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Burada Kelen-Tudos parametreleri;

$M_1$ : Başlangıç monomer karışımı içindeki birinci monomerin mol sayısı,

$M_2$ : Başlangıç monomer karışımı içindeki ikinci monomerin mol sayısı,

$m_1$ : Kopolimer bileşimindeki birinci monomerin mol sayısı,

$m_2$ : Kopolimer bileşimindeki ikinci monomerin mol sayısı olmak üzere,

Monomer reaktiflik oranları Kelen–Tudos yönteminde şu formüller yardımıyla hesaplanır.

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\} (2.23)$$

$\eta$  değerine karşı  $\varepsilon$  değeri grafiğe geçirilirse aşağıdaki ifadeye göre bir doğru elde edilir.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.24)$$

Bu doğrunun eğimi  $\left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)$ ' yi ve koordinat eksenleri kesen nokta  $\left(-\frac{r_2}{\alpha}\right)$ 'yi verecektir.

Bu veriler kullanılarak  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri hesaplanır(Şahin2014).

### 2.7.2 Fineman-Ross(F-R) Yöntemi

Kelen-Tudos parametreleri için hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilirse(2.25) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi  $r_1$ ' i koordinat eksenleri kesen nokta ise  $r_2$ ' yi verir(Özçakır2014).

$$G = H \cdot r_1 - r_2 \quad (2.25)$$

### 2.7.3 İnverted Fineman-Ross Yöntemi

Kelen-Tudos parametreleri kullanılarak  $(G/F)$  değerine karşı  $(1/F)$  değerleri grafiğe geçirilirse(2.26) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu grafiğin eğimi  $-r_2$ ' yi koordinat eksenlerini kesen nokta ise  $r_1$ ' i verir(Baysal1994).

$$\frac{G}{F} = -r_2 \left(\frac{1}{F}\right) + r_1 \quad (2.26)$$



## 2.8 Polimerlerin Termal Özellikleri

Genelde polimerlerde kristal ve amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılgenlik, buna karşılık amorf bölgeler malzemeye tokluk verir. Dolayısıyla malzemenin kristalinite derecesi mekanik özelliklerinde çok önemlidir. Düzenli yapılar ya da lineer zincirler kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleride kristaliniteyi arttırmaktadır. Polimerlerin termal özellikleri onların erime ve camı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanır. Polimer zincirleri camı geçiş sıcaklığı  $T_g$  (camı geçiş sıcaklığı)'nin altında donmuş bir yapıda  $T_g$ 'nin üzerinde ise kauçuksu durumdadır. Bu sıcaklıkları yan gruplar ya da zincirin sertliği belirlemektedir(Kazancı2010).

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları  $T_g$  ve kristal erime sıcaklıkları  $T_m$  (kristal erime noktası) bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem  $T_g$  hem de  $T_m$ 'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa  $T_g$ 'nin üzerinde  $T_m$ 'nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı  $T_m$ 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı  $T_g$ 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur. Isısal geçişleri belirlemek amacıyla polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerek  $T_g$  gerekse  $T_m$ 'nin çabuk ve kolay sonuç alan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz(DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi(DSC) en çok kullanılan iki tekniktir(Kazancı2010).

### 2.8.1 Termogravimetrik Metot(TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesiyle ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir.

Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir

fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir(Şahin2014).

### **2.8.2Diferansiyel Termal Analiz(DTA)**

Bu metotta kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek bir polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir(Kazancı2010).DTA ölçümünde katı veya sıvı numune kullanılabilir.

### **2.8.3Diferansiyel Taramalı Kalorimetre(DSC)**

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıklarda tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder(Şahin2014).

### 3.ESTERLEŞME

Esterler bir molekül karboksilli asitle bir molekül alkol arasından, bir molekül su ayrılmasıyla oluşan bileşiklerdir. Esterler genellikle hoş kokulu sıvı veya katı bileşikler olmakla beraber, gayet kötü kokulu esterler de bilinmektedir. Karbon sayısı küçük alkil gruplu esterler, meyve kokulu, renksiz, akıcı sıvılardır. Daha yüksek karbonlu alkil içeren esterler kokusuzdur. Nötraldirler ve sudan hafiftirler. Esterlerin kaynama noktaları aynı karbon sayılı karboksilli asitlerden daha düşüktür. Karboksilli asitlerin alkollerle verdikleri kondenzasyon reaksiyonundan elde edilirler. Bu reaksiyona esterleşme reaksiyonu adı verilir.

Kimyada esterler, bir hidroksil grubundaki hidrojen atomunun bir organik grup(bu metinde R'olarak gösterilecektir) ile yer değiştirmiş olduğu organik bileşiklerdir. Hidrojenin bir H<sup>+</sup> iyonu olarak ayrılabilieceği -OH grubu olan bu tür asitlere oksijen asidi denir.

En yaygın esterler karboksilat esterlerdir, bunlarda söz konusu asit bir karboksilik asittir. Örneğin, eğer asit asetik asit ise, esterine asetat denir. Kararsız bileşikler olan karbamik asit veya karbonik asitten, sırasıyla karbamatlar(RO(CO)NHR), ve dialkil karbonatlar(RO(CO)OR), gibi kararlı esterler elde edilebilir. Esterlerin organik asitlerden de oluşabilirler, örneğin dimetil sülfat bir esterdir ve bazen 'sülfürik asit dimetil ester' olarak adlandırılır. Esterler tuzlara benzer şekilde adlandırılırlar; katyon ve anyonları olmasa da, kullanılan terminoloji aynı biçimdedir, daha elektronegatif olan kısmın ardından daha elektropozitif olan kısım söylenir(Yiğitalp 2014).

#### 3.1Esterlerin Fiziksel Özellikleri

Esterler hidrojen bağı oluşumlarında hidrojen bağı alıcısı olarak yer alırlar(kendilerini oluşturan alkollerin aksine). Hidrojen bağlanması katılma yeteneği sayesinde aynı uzunluktaki hidrokarbonlardan daha çok suda çözünebilirler. Ancak, oluşturabildikleri hidrojen bağlarının yetersiz kalan özellikleri yüzünden kendilerini oluşturan alkol ve asitlere kıyasla daha hidrofobiktirler. Hidrojen bağı vericisi olmamaları nedeniyle

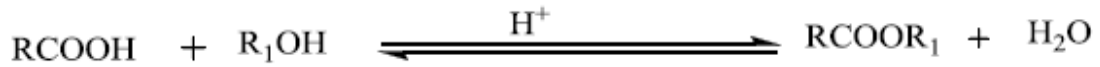
birbirleriyle hidrojen bağı oluşturmazlar, bu yüzden de esterler aynı molekül ağırlıklı karboksilik asitlere kıyasla daha uçucudurlar. Bu özellik onları analitik, organik kimyada çok yararlı kılar: uçuculuğu az olan ve bilinmeyen organik asitler çoğu zaman esterleştirilerek uçucu bir estere dönüştürülebilirler, bu da gaz kromatografisi, gaz-sıvı kromatografisi veya kütle spektrometresi ile analiz edilebilir.

### 3.2Esterlerin Sentezi

Doğal bileşikler olan esterler, parfüm endüstrisinde kullanılmak üzere yapay olarak da elde edilebilmektedir.

#### 3.2.1Karboksilli Asit ve Alkollerin Tepkimesi ile Ester Eldesi

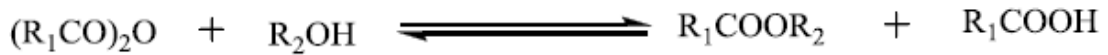
Karboksilli asit ile alkollerin tepkimesinde ester elde edilir.



Şekil 3.1Karboksilik Asit İle Alkollerin Tepkimesi

#### 3.2.2Karboksilli Asit Anhidritleri ve Alkollerin Tepkimesi ile Ester Eldesi

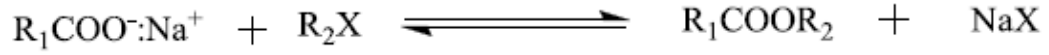
Asit anhidritlerin alkollerle, tepkimesinden esterler elde edilir.



Şekil 3.2Asit Anhidritlerin Alkollerle Tepkimesi

#### 3.2.3Asit Tuzlarının Alkil Halojenlerle Tepkimesi ile Ester Eldesi

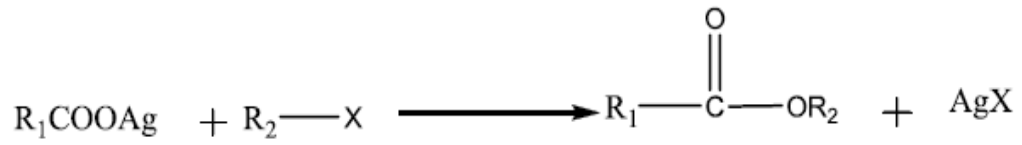
Asit tuzlarının alkil halojenlerle tepkimesinden esterler elde edilir.



Şekil 3.3Asit Tuzlarının Alkil Haloyenürlerle Tepkimesi

### 3.2.4Karboksilliasitlerin Gümüş Tuzlarının Alkil Halojenlerle Tepkimesi ile Ester Eldesi

Karboksilli asitlerin gümüştuzlarının alkil halojenlerle tepkimesinden esterler elde edilir.



Şekil 3.4Karboksilli Asitlerin Gümüş Tuzların Alkil Halojenürlerle Tepkimesi

#### 4.YAPISINDA FLOR VE METAKRİLAT İÇEREN POLİMERLERLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Flor içerikli polimerlerin sentezi ve onların patenti ilk 1941 de alınan politetrafloroetilen (PTFE) in çok yüksek termal kararlılığı sayesinde mümkün olduğu kadar ısıya dayanıklı türlerini büyük ölçüde geliştirildi. PTFE' nine termal kararlılığı yüksek C-F bağ gücüne ve önemli derecede elektronegatif flor atomlarına bağlanarak sonuca ulaşıldı(Critchley *et al.* 1983).

4-izopropilfenil oksikarbonil metil metakrilat ile akrilonitril ve metil metakrilatın değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltilisinde AIBN' nin başlatıcı olarak kullanılmasıyla 70<sup>0</sup>C de hazırlanmıştır. Kopolimer bileşimleri element analiz ve <sup>1</sup>H-NMR yöntemleriyle belirlenerek monomer reaktivite oranları Finemann-Ross ve Kelen-Tüdos yöntemleriyle hesaplanmıştır. Kopolimerlerin termal özellikleri, çözünürlük parametreleri ve viskoziteleri incelenmiştir(Soykan ve Erol 2003).

Metakrilat polimerinin yeni bir türü olan [2-okso-2-(4-asetil) fenil amino] etilen metakrilat sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak benzoil peroksit, çözücü olarak ise 1,4-dioksan kullanılmıştır. Monomer ve homopolimerin kızılötesi ve NMR spektrumu ile kristalize yapısı incelenmiştir. Polimerin termal özellikleri, çözünürlüğü, viskozitesi ve biyo-aktiviteleri incelenmiştir. Polimerlerin termal bozunma aktivasyon enerjisi Ozawa yöntemi ile hesaplanmıştır(Erol 2004).

Serbest radikalik kopolimerizasyonu yöntemi ile 2-metil-N-1,3-tiyazol-2-arilamit ve glisidilmetakrilat monomerlerinden yeni bir kopolimer sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak AİBN ve çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılmıştır. Kopolimerler FTIR, <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Monomer reaktiflik oranları Kelen-Tüdos ve Fineman-Ross doğrusallaştırma yöntemleri ile genel kopolimerizasyon denkleminde göre hesaplanmıştır. Kopolimerin antibakteriyel ve antifungal etkisi çeşitli bakteriler ve mantarlar üzerinde incelenmiştir(Erol *et al.* 2009).

Ester fonksiyonel gruplarına sahip poliflor türevini yüksek molekül ağırlığında, Suzuki yöntemiyle, genel organik çözücüler kullanarak yüksek verimde sentezlenmiştir. Elde edilen polimerlerin verimli mavi ışık emüsyonuna ve iyi bir elektrokimyasal özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca polimerlerin iyi bir termal ve optik özelliklere sahip olduğu görülmüştür(Liu *et al.* 2002).

Silikon kauçuk üzerine etilen glisidilmetakrilat üzerine gamma-radyasyonu veya AIBN kullanılarak glisidilmetakrilat greft ile modifiye edilmiştir. Graftin etkinliği reaksiyon sıcaklığı, konsantrasyon ve AIBN'nin monomer üzerindeki etkileri incelenmiştir. Polimerlerin FTIR analizleri ve termal karakteristikler belirlenmiştir. Ayrıca temas açısı ve termal denge parametreleri değerlendirilmiştir(Flores-Rojas ve Bucio 2016).

Poli(2,2,2-trifloroetil akrilat) glisidilmetakrilat polimeri tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi ile iki blok halinde sentezlenmiştir. Nano yapılı ısı özellik elde etmek için kopolimerler iki blok halinde epoksi ile kombine edilmiştir. Elde edilen nano yapılı polimerin termal özellikler ve kristal yapısı incelenmiştir(Yi *et al.* 2011).

3,5-dimetoksifenil metakrilat ile glisidilmetakrilat, benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak kopolimerik yapılar elde edilmiştir. Kopolimerin kristal yapısı ve termal özellikleri incelenmiştir(Vijayanand *et al.* 2009).

Polikarbonat poli(metil metakrilat-ko-fenil metakrilat)(PMPA) ile karıştırılarak polikarbonatın çizilmeye karşı direnci artırılmıştır. Bu karışım karışabilirlik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca DSC, DTA ve diğer optik ölçümleri yapılmıştır. Fox eşitliği ve Gordon-Taylor eşitliği kullanılarak bileşimin modeli çıkartılmıştır. PMPA oranı arttıkça polikarbonatın çizilmeye karşı direnci ve diğer termal özellikleri artmıştır(Seong *et al.* 2016).

Florlu bir metakrilat homopolimeri, poli(2,2,3,3,3-pentafloropropil metakrilat) serbest radikalik polimerizasyonu sonucu elde edilmiştir. Polimerin yüzey enerjisi dağıtıcı bileşenin temas açısı ile ters gaz kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Yüzey

karakterizasyon sonucu gerilimin düşük olduğu saptanmıştır. Düşük sıcaklıklarda Lewis amfoterik polimeri gibi davrandığı saptanmıştır(Papadopoulou *et al.* 2010).

Florlu metakrilat polimeri olan poli(1,1,1,3,3,3-hekzafloroizopropil metakrilat) serbest radikalik polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Elde edilen polimerin kristal yapısı, termodinamik karakterizasyonu ve diğer özellikleri incelenmiştir. Özellikle organik çözücülerdeki davranışları incelenmiş ve test edilen bütün çözücülerde çözündüğu saptanmıştır(Papadopoulou vePanayiotou 2012).

Poli(2,2,2-trifloroetil metakrilat) polimerinin termal özellikleri ve çözüne özellikleri incelenmiştir. Polimerin özellikle 2-bütanon, 2-pentanon ve 1,4-dioksan gibi polar çözücülerde daha iyi çözündüğu gözlemlenmiştir. Alkanlarda ve alkoller içerisinde ise çözümediği gözlemlenmiştir(Papadopoulou ve Panayiotou 2014).

Akrilamid ve bütül metakrilat serbest radikalik polimerleşmesi yöntemi ile kopolimeri elde edilmiştir. İlk olarak moleküllerin özellikleri ve kristal yapıları incelenmiştir. Termal özellikleri incelendikten sonra camsı geçiş sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir. İmidizasyon reaksiyonları sonucu bir kütle kaybı olduğu saptanmıştır(Ding *et al.* 2015).

1,4-diheksadesinprazin-1,4-dium dibromür ile glisidilmetakrilat(GMA) potasyumperoksi disülfat(PDS) başlatıcısı ile 65°C'de sabit sıcaklıkta iki ayrı faz sistemi altında(su ve etil asetat) azotlu ortamda ultrason ışığı altında faz transfer katalizörü ve serbest radikalik polimerizasyonu ile polimerleştirilmiştir. Ortamdaki GMA veya PDS miktarının arttırılması sonucu oluşan polimerin termal kararlılığınınarttığı gözlemlenmiştir(Sankar veRajendran 2012).

Bu çalışmada yapısında alkol, sülfonat, piperidil ve dibenzil grupları içeren poli(glisidilmetakrilat) türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu polimerlerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR karakterize edilmiş ve termal analiz ile(TGA-DSC) kristalite yapısı incelenmiştir. Elde edilen yapıların yüzey modifikasyonu fonksiyonel analiz ile incelenmiştir. Ayrıca elde edilen polimerlerin suda çözüne olması, bu tür polimerlerin



bilim ve biyokimya gibi diğerk birçok araştırma alanında mikrokanal yzeye araştırmasına olanak sağlayabileceği öngörülmüştür(Alvarez-Martos *et al.* 2016).

Bu çalışmada, başlatıcı olarak azobisizobutironitril(AIBN) kullanılarak glisidilmetakrilattan serbest radikal polimerizasyonu ile poli(glisidilmetakrilat)(PGMA) sentezlenmiştir. PGMA epoksit grubunun halkası 5-aminotetrazol'n ile modifiye edilmiştir. Polimer bileşimi element analizi ile incelenmiş ve yapılar FT-IR ve katı <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ile karakterize edilmiştir. Termogravimetri analizi(TGA) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi(DSC), sırasıyla malzemelerin termal stabilitesini ve homojenliğini incelemek için kullanılmıştır. Polimerlere birçok stokiyometrik oranlarda H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ekatılarak proton iletkenliği üzerindeki doping etkisi empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Asit katkılı PGMA-aminotetrazoln proton iletkenliği susuz halde, 150 C'de 0,01 s/cm olduğu bulunmuştur(elik ve Bozkurt 2008).

Bir diğerk çalışmada ise fenil metakrilat ile glisidilmetakrilat benzoil peroksit başlatıcısı ile 2-bütanon içerisinde znerek serbest radikalik polimerleşmesi sağlanmıştır. Farklı oranlarda yedi adet kopolimer hazırlanmıştır. Hazırlanan kopolimer örnekleri <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi ile incelenmiştir. Reaktivite oranları Kelen-Tudos yöntemi ile hesaplanmış ve fenil metakrilatın daha reaktif olduğu görülmüştür(Narasimhaswamy *et al.* 1991).

(2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil metakrilat ve gliserin karbonat metakrilat(GCMA) serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir.Sentezlenen metakrilik siklik karbonat bileşiği, zararlı izosiyanatlar kullanılmadan, üretan bağları oluşturmak için diğerk reaksiyonlara çapraz bağlama yapabildikleri için kullanılabilir, siklik karbonat fonksiyonel grupları taşıyan polimerlerin sentezine örnek teşkil etmiştir. Siklik karbonat bileşiği, gliserin karbonat asetat metil metakrilat polimerizasyonu sırasında transfer maddesi olarak kullanıldığında, ayrıca 0,011'lik bir transfer sabiti elde edilmiştir. Daha sonra gliserin karbonat metakrilat(GCMA)'nın homopolimerinin camsı geçiş sıcakları (114 ve 134C) llmştr. Son olarak Macret yöntemi ile dimetil slfooksit içinde metil metakrilat ile GCMA kopolimerizasyonu sırasında reaktivlik oranları hesaplanmış ve yine bu monomerin daha reaktif olduğu görülmüştür(Camara *et al.* 2014).

## 5.MATERYAL ve YÖNTEM

### 5.1Materyal

#### 5.1.1Kullanılan Cam Malzemeler

- ✓ Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar(tek boyunlu ve çift boyunlu), geri soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, beherler, baget, pastör pipetleri.
- ✓ Isıtma için; manyetik ısıtıcılar ve yağ banyosu.
- ✓ Karıştırma için; manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- ✓ Sıcaklık ölçümleri için; -10 ile 200°C arasını gösteren termometre.
- ✓ Soğutucu olarak; su-buz banyosu, buzdolabı.
- ✓ Çözücü uzaklaştırmak için; evaporatör, vakum pompası.
- ✓ Spor, kısıkaç.
- ✓ Süzgeç kâğıdı(farklı gözenekli).

#### 5.1.2Kullanılan Cihazlar

- ✓ TGA
- ✓ DSC
- ✓ IR
- ✓ <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR
- ✓ Evaporatör
- ✓ Vakumlu Etüv

#### 5.1.3Kullanılan Kimyasallar

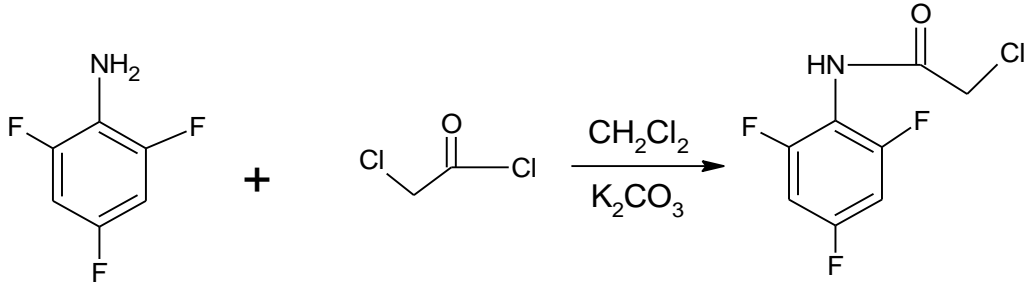
- ✓ 2,4,6-trifloro amin: Monomerin sentezinde kullanıldı.
- ✓ Glisidilmetakrilat: Kopolimerin sentezinde kullanıldı.
- ✓ Asetonitril: Monomerlerin sentezinde çözücü olarak kullanıldı.

- ✓ Azobisisobütironitril: Homopolimerin ve kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanıldı.
- ✓ 1,4-dioksan: Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanıldı.
- ✓ Azot gazı: Polimerleşme anında ortamdaki oksijen gazını uzaklaştırmak için kullanıldı.
- ✓ Dikloro metan: Monomer oluşumunda kullanıldı.
- ✓ Kloroasetil klorür: Monomerin elde edilmesinde kullanıldı.
- ✓ Potasyum karbonat: Monomerin sentezinde kullanıldı.
- ✓ Sodyum metakrilat: Monomerinin sentezinde kullanıldı.
- ✓ Saf su: Homopolimerin çökeltilmesinde kullanıldı.
- ✓ Etil alkol: Kopolimerlerin çökeltilmesinde kullanıldı.

## 5.2Sentezler

### 5.2.1 2-Kloro-N-(2,4,6-triflorofenil) Asetamid(KFFA) Sentezi

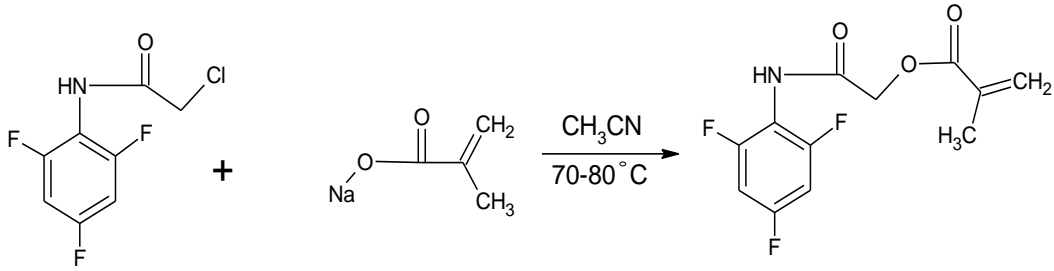
100 ml'lik çift boyunlu deney balonunun içerisine (2 gr, 0,013 mol) 2,4,6-trifloro anilin, (1,796 gr, 0,013 mol) potasyum karbonat ve 50 ml dikloro metan çözücüsü kondu. Daha sonra ortamın sıcaklığı 0 °C'ye gelene kadar deney düzeneği buz banyosunun içerisine konulup, manyetik karıştırıcı üzerinde deneye başlandı. Ortam sıcaklığı 0 °C'ye ulaştığında ise ortama damla damla (1,138 ml, 0,0143 mol) kloro asetilklorür eklendi. Kloro asetilklorür ilavesi bittikten sonra buz banyosu ortamdan alındı ve deney düzeneği manyetik karıştırıcı üzerinde 24 saat karışması sağlandı. 24 saat sonra elde edilen madde süzgeç kâğıdından süzülüp ve çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Çözücü tamamen uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen madde kurutulup etanolden kristallendirildi. Verim %69.



Şekil 5.12-Kloro-N-(2,4,6,-triflorofenil) Asetamid(KFFA) Sentezi

### 5.2.22-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil)Amino] Etil-2-metilprop-2-etonat(TFOMMA) Sentezi

1 gr KFFA (0,009 mol) bileşiği, 1,068 gr sodyum metakrilat (0,009 mol) ve 60 ml asetonitril çözücüsü 100 ml'lik bir deney balonuna bırakıldı. Manyetik karıştırıcı ısıtıcının üzerinde geri soğutucu düzeneği kurulup, çözücünün kaynama noktasına kadar 24 saat süreyle ısıtarak karıştırma işlemi yapıldı. Daha sonra deney düzeneği bozulupelde edilen madde süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra ortamdaki çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırılıp,etanolden kristallendirmeyapıldı. Verim %55.

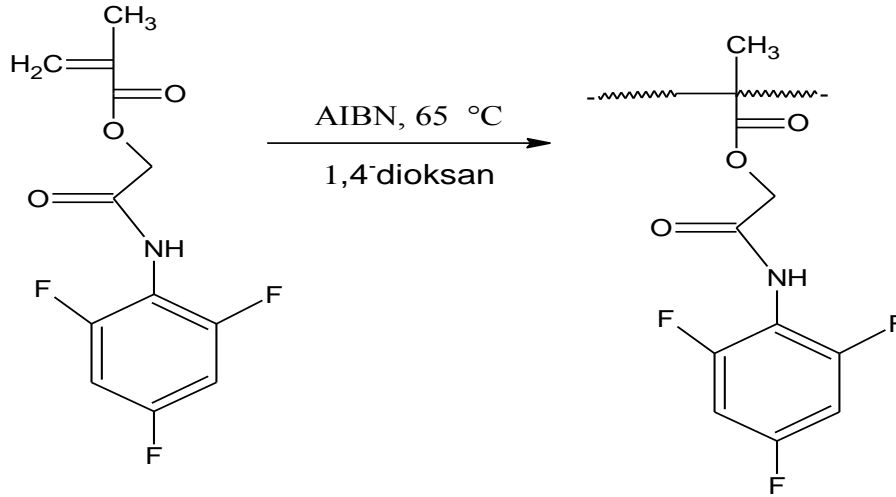


Şekil 5.1 2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil)Amino] Etil 2-metilprop-2-etonat(TFOMMA) Sentezi

### 5.2.3Poli(2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil)Amino] Etil 2-metilprop-2-etonat) Sentezi

Polimerizasyon tüpünün içerisine 0,5 grTFOMMA, 1,5 ml 1,4-dioksan çözücüsü ve monomerin ağırlıkça %2'si kadar da başlatıcı olarak 0,01 gr azobisisobütironitril(AIBN) ilave edildi. Hazırlanan çözelti içerisinden inert ortam sağlamak için yaklaşık 5 dakika azot gazı geçirildi. Polimer tüpü önceden ısısı 65 °C'ye

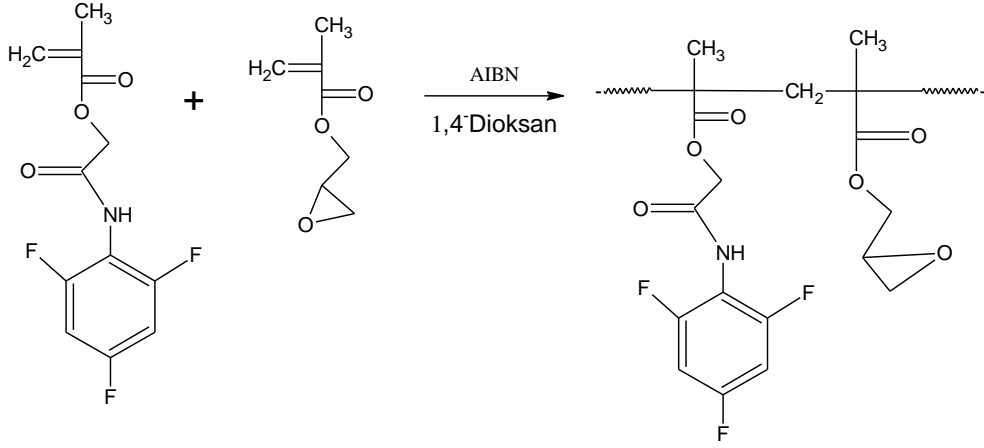
ayarlanmış yağ banyosunun içerisine 24 saat süreyle polimerleşmeye bırakıldı. Süre dolduktan sonra polimer tüpü çıkartılıp polimer saf su da çöktürüldü. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra çökelti süzülüp ve vakumlu etüv de kurutuldu. Verim % 60.



**Şekil 5.3** Poli(2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil)Amino] Etil 2-metilprop-2-etonat) SentezReaksiyonu

#### 5.2.4Kopolimerin Sentezi

TFOMMA ve glisidilmetakrilattan(GMA) farklı miktarlarda alınarak 7 farklı oranda kopolimerler sentezlendi. Alınan monomerler, başlatıcı ve çözücü miktarları aşağıdaki tabloda verildi.TFOMMA ve GMA polimer tüpünün içerisine belirlenen bileşimlerde konarak toplam monomer miktarının ağırlıkça %2'si kadar başlatıcı(AIBN) ve üç katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimer tüpünün içerisindeki gazları uzaklaştırmak için karışım azot gazından geçirildi. Polimer tüpü sıcaklığı 65 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunun içerisine bırakılarak 24 saat süreyle kopolimerleşme işlemi sağlandı. Daha sonra kopolimer etanolde çöktürüldü. Çökme işlemi bittikten sonra süzülen polimer vakumlu etüvde kurumaya bırakıldı. Dönüşümlerin %10 civarında olması sağlandı. Bu amaçla belli zaman aralıklarında çöktürme yapılarak gravimetrik hesaplamalardan gerekli dönüşüm için tahmini süreler belirlendi.



**Şekil 5.4**Kopolimer Sentezi

**Çizelge 5.1**Sentezlenen Kopolimerin Monomer, GMA, Başlatıcı ve Çözücü Değerleri

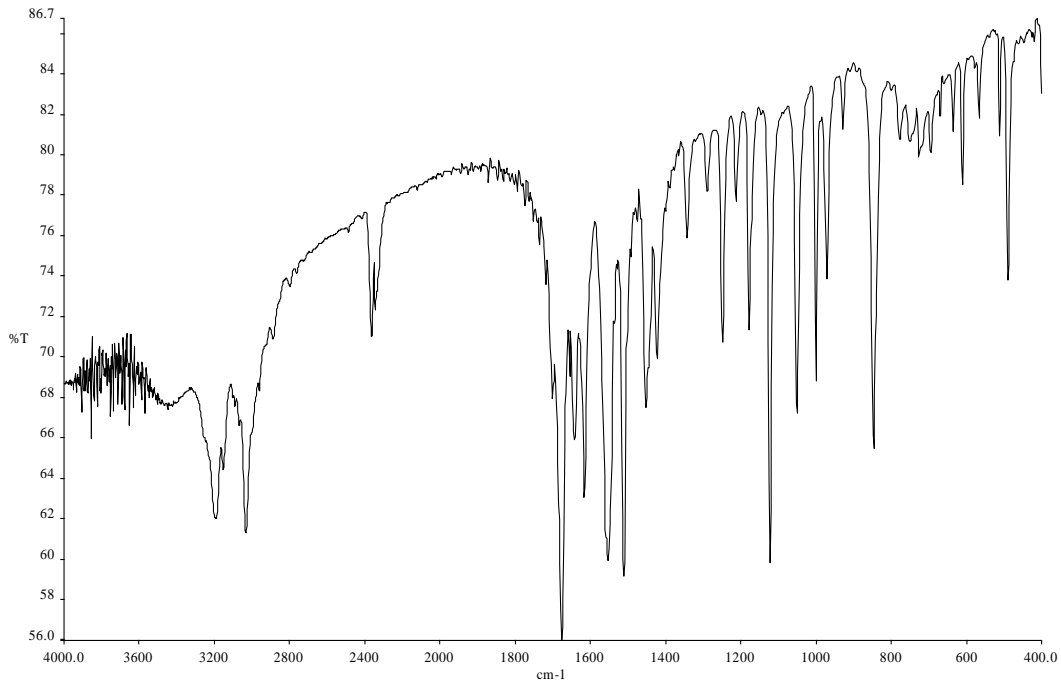
TFOMMA % mol	GMA % mol	Başlatıcı gr	Çözücü ml
15	85	0,0150	2,367
30	70	0,0177	2,655
50	50	0,0180	2,736
65	35	0,0200	3,072
75	25	0,0230	3,519
90	10	0,0250	3,807

## 6.BULGULAR

### 6.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

#### 6.1.1 2-Kloro-N-(2,4,6-triflorofenil) Asetamid(KFFA) Bileşiğinin Karakterizasyonu

KFFA bileşiği sadece FTIR ile karakterize edilmiş olup bileşiğe ait spektrum Şekil 6,1'de görülmektedir.



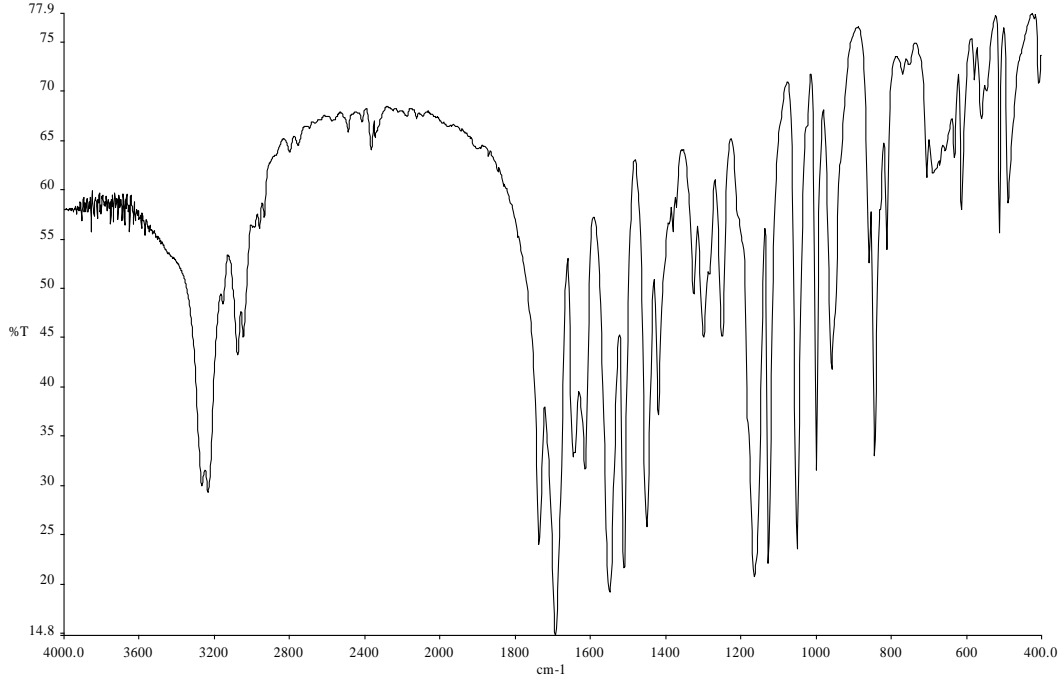
Şekil 6.1KFFA Bileşiğine ait FTIR Spektrumu

Yukarıdaki KFFA bileşiğine ait FTIR Spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirmesi şöyledir;

- 1682  $\text{cm}^{-1}$  amit karbonil (NHC=O) gerilme titreşimleri
- 2992  $\text{cm}^{-1}$  Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100  $\text{cm}^{-1}$  Aromatik C-H gerilme titreşimi
- 3235-3240  $\text{cm}^{-1}$  NH gerilme titreşimi
- 1620  $\text{cm}^{-1}$  C=C gerilme titreşimi

### 6.1.22-Metilprop-2-etonat-(2-okso-2-[(2,4,6-triflorofenil)Amino] Etil-2-metilprop-2-etonat(TFOMMA) Bileşğinin Karakterizasyonu

TFOMMA monomerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 6,2'de gösterilmiş ve değeriendirilmesi yapılmıştır.



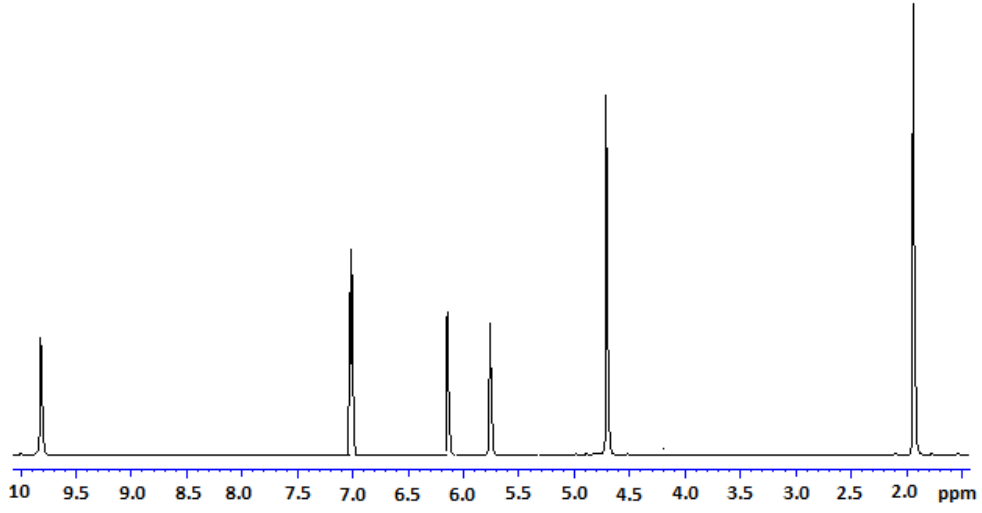
Şekil 6.2TFOMMA Monomerine ait FTIR Spektrumu

TFOMMA monomerine ait FTIR Spektrumunda görülen karakteristik piklerin değeriendirilmesi şöyledir;

- 1682 cm<sup>-1</sup> amit karbonil (NHC=O) gerilme titreşimleri
- 1720 cm<sup>-1</sup> ester karbonil (NHC=O) gerilme titreşimleri
- 2992 cm<sup>-1</sup> Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm<sup>-1</sup> Aromatik C-H gerilme titreşimi
- 3235-3240 cm<sup>-1</sup> NH gerilme titreşimi
- 1633 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>C=C-) gerilme titreşim bandı
- 1620 cm<sup>-1</sup> C=Cgerilme titreşimi

TFOMMA monomerine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu şekil 6,3'de görülmektedir.



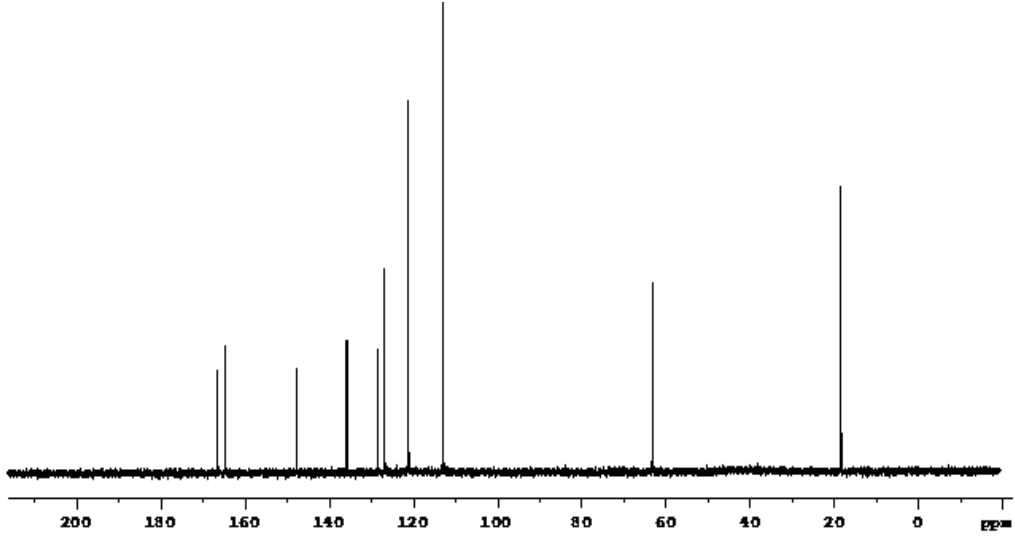


Şekil 6.3TFOMMA Monomerine ait  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu

$^1\text{H}$ -NMR spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirilmesi şöyledir;

- 5,6 ve 6,2 ppm ( $\text{CH}_2=$ , 2H) protonları
- 7,0 ppm (2H, Ar-H) protonları
- 9,8 ppm NH protonları
- 1,9 ppm  $\text{CH}_3$  protonları
- 4,8 ppm metilenoksi( $\text{OCH}_2$ ) protonları

TFOMMA monomerine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu şekil 6,4'te görülmektedir.



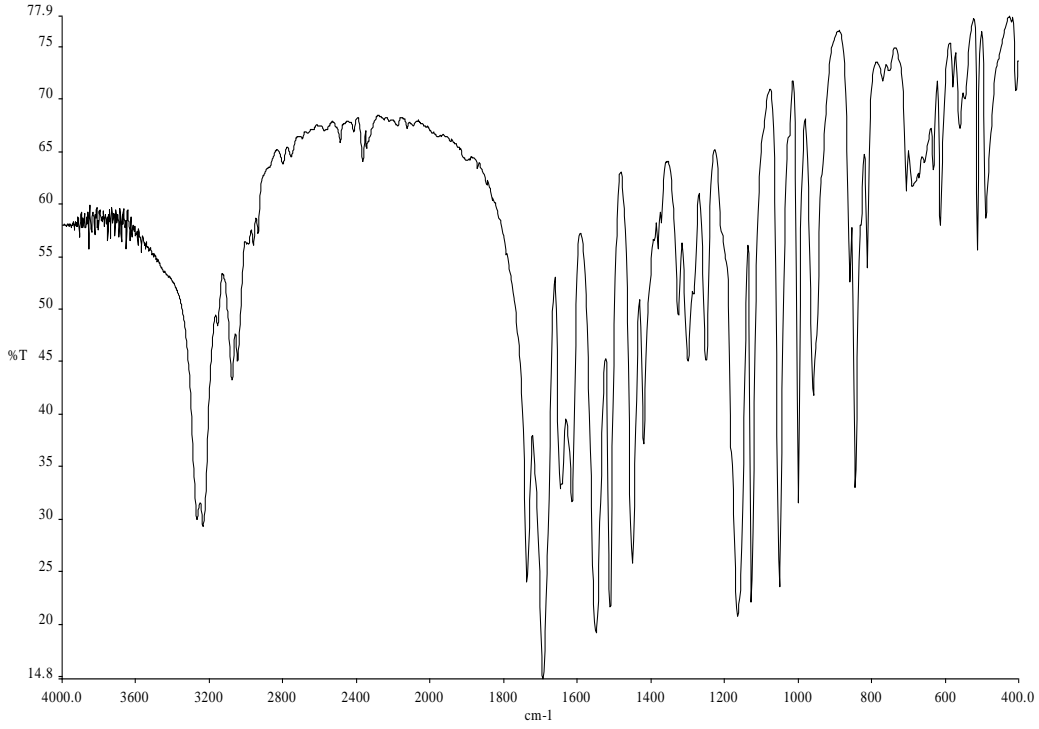
Şekil 6.4TFOMMA Monomerine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

$^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerlendirmesi aşağıdaki gibidir;

- 164-167 ppm amit ve ester karbonil karbonlarına ait pikler
- 132 ve 125 ppm ( $\text{HC}=\text{}$ ) ve ( $\text{CH}_2=\text{}$ ) karbonları
- 64 ppm metilenoksi( $\text{OCH}_2$ ) karbonları
- 117-148 ppm aromatik karbonlara ait pikler
- 19 ppm metil karbonları

### 6.1.3 Poli(TFOMMA) Bileşiminin Karakterizasyonu

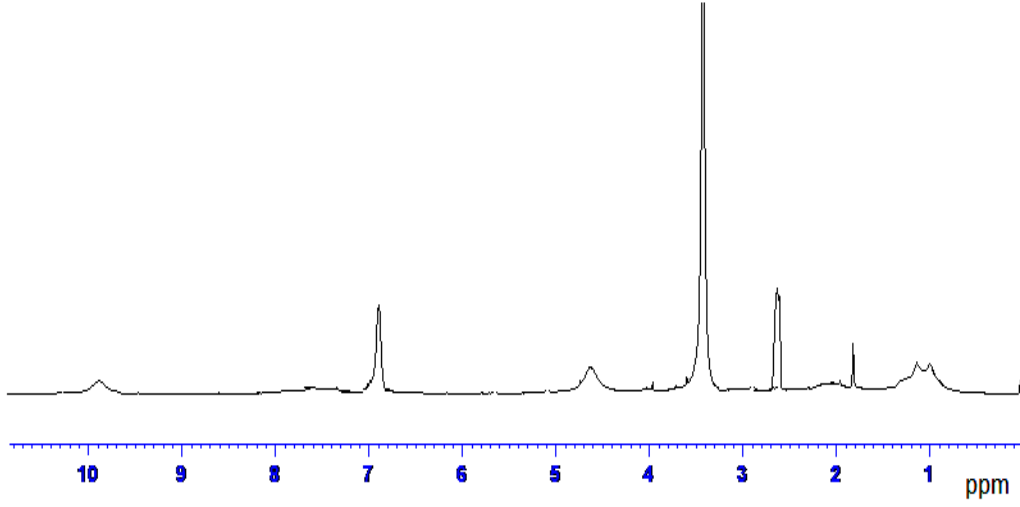
Poli(2-oxo-2-[(2,4,6-triflorofenil)amino]etil-2-metilprop-2-etonat)' a ait FTIR spektrumu şekil 6,5' te görülmektedir.



Şekil 6.5Poli(TFOMMA)'ya ait FTIR Spektrumu

- $1682\text{ cm}^{-1}$  amit karbonil (NHC=O) gerilme titreşimleri
- $1737\text{ cm}^{-1}$  ester karbonil (NHC=O) gerilme titreşimleri
- $2992\text{ cm}^{-1}$  Alifatik C-H gerilme titreşimi
- $3100\text{ cm}^{-1}$  Aromatik C-H gerilme titreşimi
- $3235\text{-}3240\text{ cm}^{-1}$  NH gerilme titreşimi
- $1620\text{ cm}^{-1}$  C=C gerilme titreşimi

Poli(TFOMMA)'ya ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu şekil 6,6' da görülmektedir.



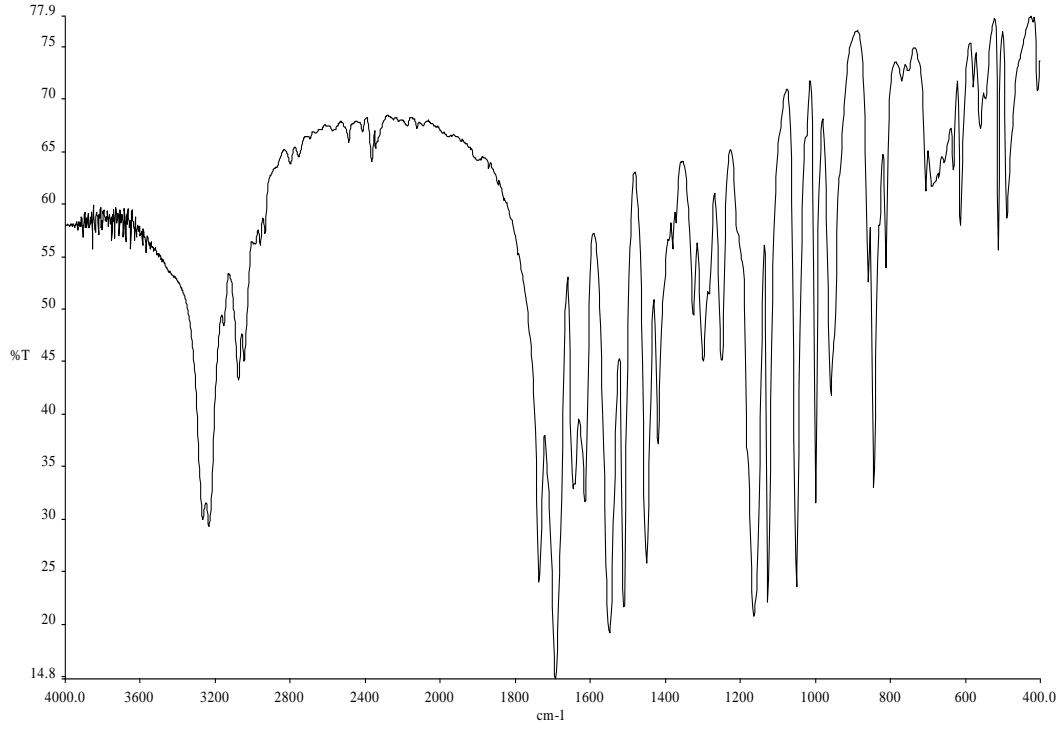
Şekil 6.6Poli(TFOMMA)'ya ait <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Pik değerlendirmesi aşağıdaki gibidir;

- 7,0 ppm (Ar-H) protonları
- 9,8 ppm NH protonları
- 1,9 ppm CH<sub>3</sub> protonları
- 2,5 ppm ana zincirdeki CH<sub>2</sub> protonları
- 4,8 ppm metilenoksi(OCH<sub>2</sub>) protonları

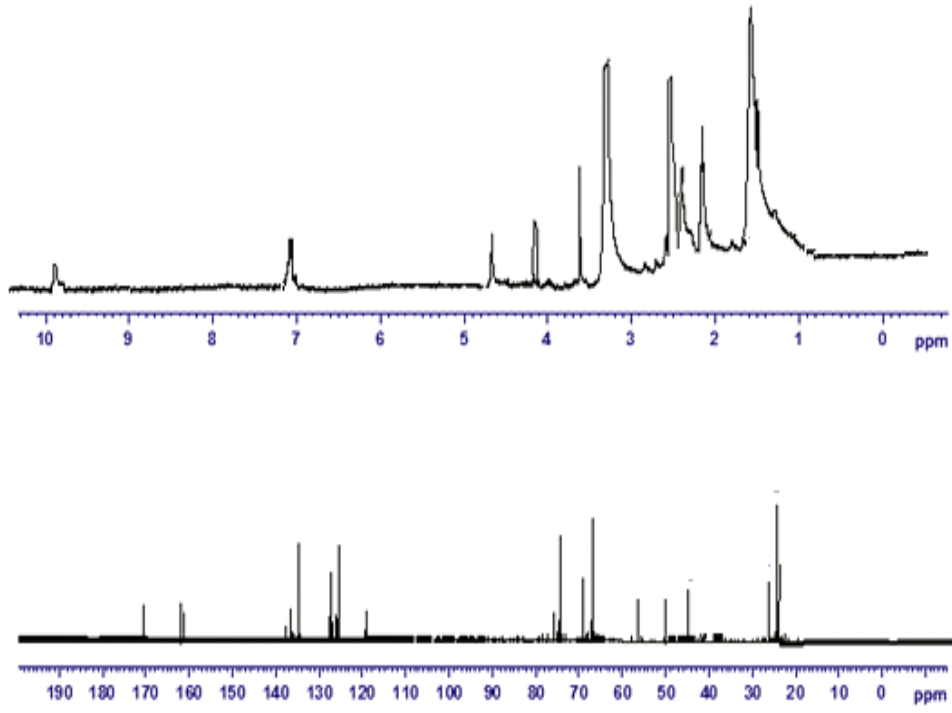
#### 6.1.4 Kopolimerin Karakterizasyonu

Kopolimerler FTIR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR teknikleri kullanılarak sentezlenmiştir. Şekil 6,7' de poli(TFOMMA-ko-GMA)(0,53:0,47) kopolimerine ait FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 1742-1680 cm<sup>-1</sup> bölgesinde görülen pikler ester ve amit karbonil titreşimlerini, 3090 cm<sup>-1</sup> deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2900 cm<sup>-1</sup> deki pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Ayrıca 1240 cm<sup>-1</sup> de görülen pik GMA birimlerindeki epoksit halkası gerilme titreşim bandlarına aittir.



**Şekil 6.7**Poli(TFOMMA-ko-GMA) (0,53:0,47) Kopolimerine ait FTIR Spektrumu

Poli(TFOMMA-ko-GMA)(0,53:0,47) kopolimerine ait  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları şekil 6,8' de gösterilmiştir.



Şekil 6.8 Poli(TFOMMA-ko-GMA)(0,53:0,47) Kopolimerine ait  $^1\text{H}$ -NMR(üstte) ve  $^{13}\text{C}$ -NMR(alta)Spektrumu

$^1\text{H}$ -NMR değerlendirmesi;

- 7,0 ppm (Ar-H) protonları
- 9,8 ppm NH protonları
- 1,9 ppm  $\text{CH}_3$  protonları
- 2,2 ppm ana zincirdeki  $\text{CH}_2$  protonları
- 4,8 ppm metilenoksi( $\text{OCH}_2$ ) protonları
- 4,2 ve 3,5 ppm epokist halkasına bağlı  $\text{OCH}_2$
- 3,2 ppm epoksit halkası içindeki  $-\text{OCH}-$  protonları
- 2,6 ppm epoksit halkası içindeki  $-\text{OCH}_2-$  protonları

$^{13}\text{C}$ -NMR değerlendirmesi;

- 161 ve 163 ppm keton karbonili
- 170 ppm amit karbonili
- 50-60 ppm epoksit halka karbonları
- 68-72 ppm  $\text{OCH}_2$  karbonları
- 120-135 ppm aromatik halka karbonları

## 6.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

### 6.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin elementel analiz sonuçlarından yararlanılarak bileşimleri belirlendi. TFOMMA birimlerinde bulunan azot değerlerinden yararlanarak kopolimer bileşimindeki TFOMMA ve GMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Başlangıç ve bileşim oranları ile N değerleri çizelge 6,1' de görülmektedir.

**Çizelge 6.1**Kopolimerlerde Monomerlerin Karışım ve Bileşim Oranları

No	Karışım (% mol oranı)		Dön. (%)	% N	Bileşim (% mol oranı)	
	TFOMMA(M <sub>1</sub> )	GMA (M <sub>2</sub> )			TFOMMA(m <sub>1</sub> )	GMA (m <sub>2</sub> )
1	15	85	9,50	1,80	22	78
2	30	70	9,25	2,60	35	65
3	50	50	9,50	3,42	51	49
4	65	35	10,25	3,65	56	44
5	75	25	9,95	3,95	63	37
6	90	10	10,70	4,52	79	21

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross parametreleri hesaplandı. Poli(TFOMMA-ko-GMA) kopolimeri için ilgili parametreler aşağıda verilen formüllerle hesaplanmıştır.

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{\text{MAX}} \cdot H_{\text{MIN}}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (6.1)$$

Hesaplamalardan elde edilen değerler izelge 6,2' de görülmektedir.

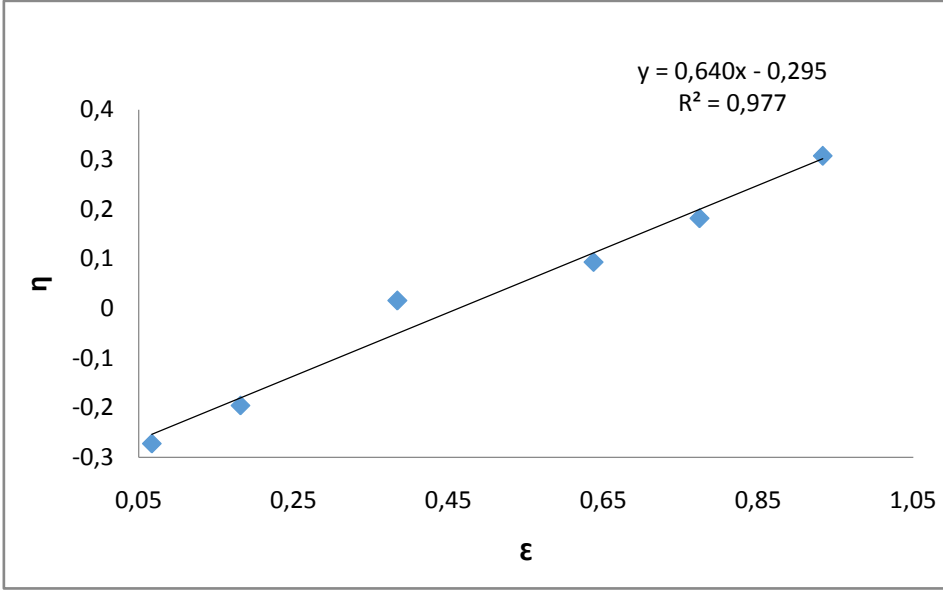
**izelge 6.2** Poli(TFOMMA-ko-GMA) Sistemi iin Finemann-Ross ve Kelen-Tdos Parametreleri

	<b>F</b>	<b>f</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>η</b>	<b>ε</b>
1	0,1765	0,2821	-0,449	0,1104	-0,272	0,0668
2	0,4286	0,5385	-0,367	0,3411	-0,195	0,1812
3	1	1,0408	0,0392	0,9608	0,0157	0,3839
4	1,8571	1,2727	0,398	2,7099	0,0936	0,6374
5	3	1,7027	1,2381	5,2857	0,1813	0,7742
6	9	3,7619	6,6076	21,532	0,3069	0,9332

$$\alpha = (H_{\text{max}} \cdot H_{\text{min}})^{1/2} = 1,5419$$

Bu verilerden yararlanarak ( $\varepsilon - \eta$ ) grafiği elde edilmiş olup ve Şekil 6,9' da verilmiştir.





Şekil 6.9Poli(TFOMMA-ko-GMA) Kopolimer Sistemi için

Kelen-Tüdös parametrelerinden ( $\eta$ )'ye karşılık ( $\epsilon$ ) grafiği çizildiğinde

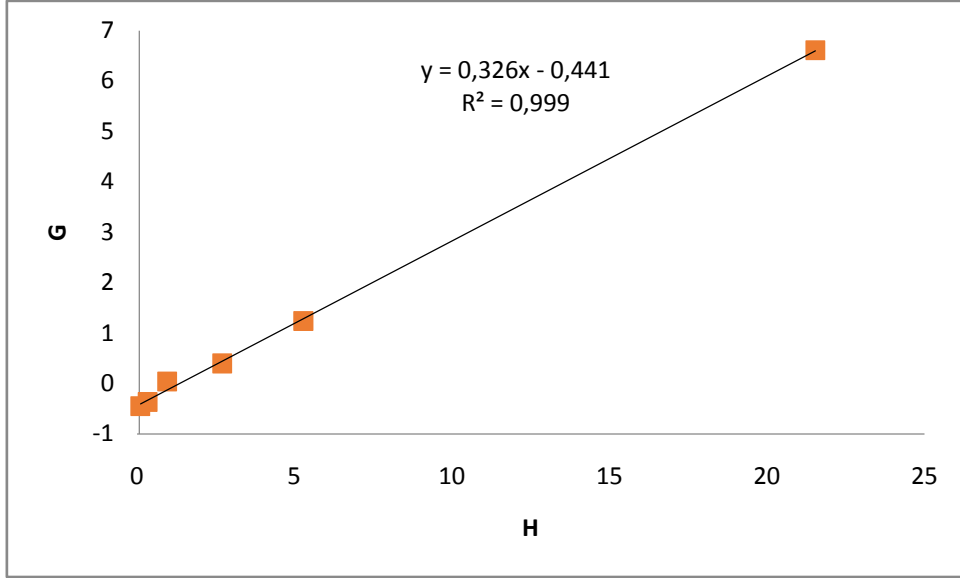
$\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha}) \cdot \epsilon - \frac{r_2}{\alpha}$  denklemine göre bir doğru denklemi elde edilir. Doğru

denkleminde yararlanılarak monomer reaktivlik oranları hesaplandı. Kelen-Tüdös yöntemi ile hesaplanan monomer reaktivlik oranları;

TFOMMA monomeri için  $r_{TFOMMA}=0,34$

GMA monomeri için  $r_{GMA}=0,44$  olarak bulunmuştur.

Hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilerek (G) değerine karşı (H) grafiği çizilerek, Finemann-Ross(F-R) yöntemi ile monomerlerin reaktivlik oranları hesaplandı. G-H grafiği şekil 6,10' da verilmiştir.



Şekil 6.10 Poli(TFOMMA-ko-GMA) Sisemi için (G-H) Grafiği

Hesaplanan G değerleri ile H değerleri grafiğe geçirildiğinde  $G=Hr_1-r_2$  ifadesine göre bir doğru elde edildi. Bu doğru denkleminde yararlanılarak  $r_{TFOMMA}$  ve  $r_{GMA}$  hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan reaktivlik oranı;

TFOMMA monomeri için  $r_{TFOMMA}=0,33$

GMA monomeri için  $r_{GMA}=0,44$  olarak bulunmuştur.

Her iki yöntemle hesaplanan  $r_1.r_2$  değerleri 0,28 ve 0,41' dir. Bu durumda bu monomer karışımları ideal( $r_1.r_2=1$ ) ve seçenekli( $r_1.r_2=0$ ) kopolimerizasyon arasında olup seçenekliye daha yakın davranış gösterirler. Bu durumda bu kopolimer türünün alternatif eğilimli olduğu görülmektedir. TFOMMA' nin reaktivlik oranı ortalama ( $r_{1ort.}=0,63$ ) ve GMA' nin reaktivlik oranı ortalama( $r_{2ort.}=0,56$ )' dır. Buradan TFOMMA monomerinin daha aktif olduğu sonucuna varılabilir ve bu yüzden kopolimer, TFOMMA bakımından daha zengindir. Bu durum hacimli nitro grubunun TFOMMA monomerinin GMA uçlu radikallere katılmasını engellediği şeklinde yorumlanabilir. Reaktivlik oranlarıyla ilgili bilgiler çizelge 6,3' te görülmektedir.

**Çizelge 6.3**TFOMMA ile GMA'nın Serbest Radikal Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivite Oranları Arı TFOMMA Monomerinin Reaktiflik Oranı

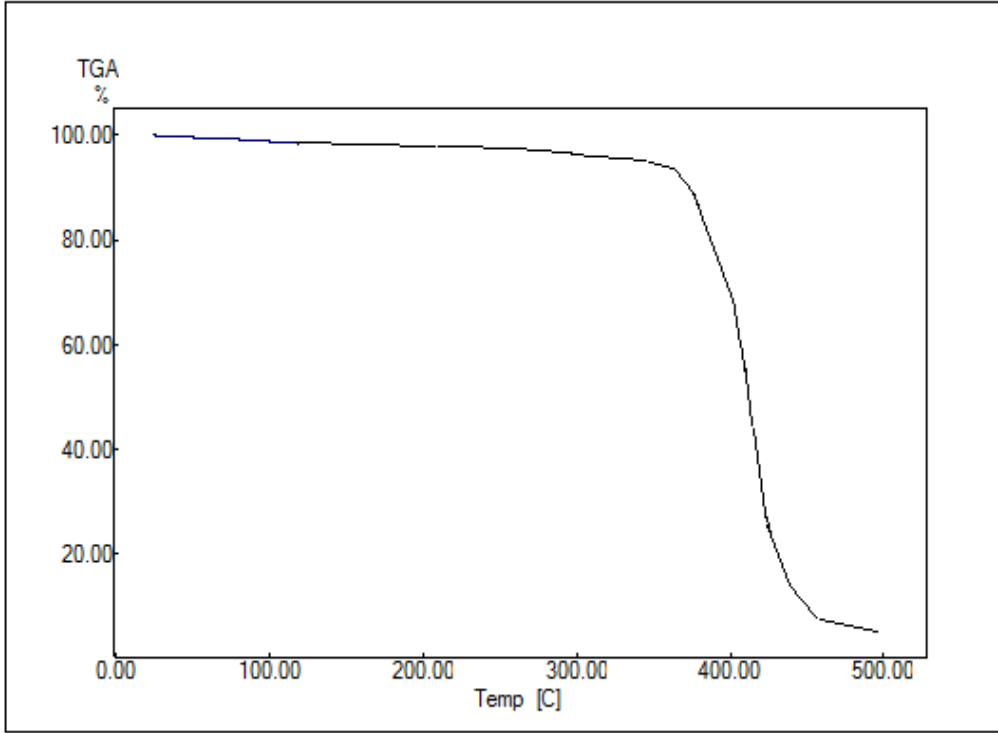
Metod	$r_1^a$	$r_2$	$r_1r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
<i>F-R</i>	0.33	0.44	0.15	3.03	2.27
<i>K-T</i>	0.34	0.44	0.15	3.03	2.27
Ortalama	0.34	0.44	0.15	3.03	2.27

<sup>a</sup> $r_1$  TFOMMA monomerinin reaktiflik oranı

### 6.3 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

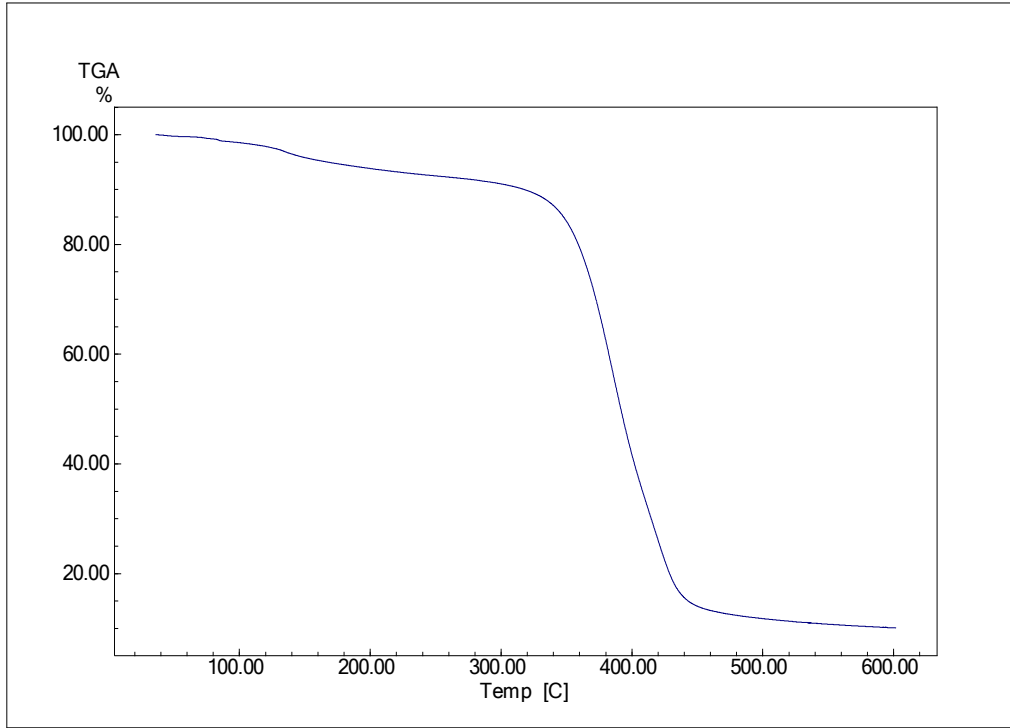
#### 6.3.1 Poli(TFOMMA) ve Poli(TFOMMA-ko-GMA) Polimerlerinin Termal Kararlılıkları

Poli(TFOMMA) ve poli(TFOMMA-ko-GMA) kopolimerlerinin termal kararlılıkları ve sıcaklıkla ağırlıklarının değişimi termogravimetrik analiz(TGA) ile belirlendi. Bu amaçla alınan 5-7 mg polimer örnekleri 500°C'ye kadar 20°C/dk ısıtma hızıyla ısıtılarak TGA grafikleri elde edildi. Homopolimer ve kopolimerlerin şekil 6,11'de verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları belirlendi. Poli(TFOMMA)'ya ait TGA grafiği şekil 6,11'de görülmektedir. Homopolimere ait termogramdan başlangıç bozunma sıcaklığının 345°C civarında olduğu görülmektedir. %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık değeri ise 398°C olarak belirlenmiştir. Ayrıca homopolimerin 500°C' de bırakmış olduğu artık miktarı ise %5 civarındadır. Poli(GMA) için başlangıç bozunma sıcaklığı 184°C ve 500°C'de bırakmış olduğu artık miktarı ise %2 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.11 Poli(TFOMMA)'ya ait TGA Eğrisi

Poli(TFOMMA-ko-GMA)(51:49) kopolimerlerinin termal kararlılıkları da aynı şartlarda belirlenmiş olup karışımında %49 GMA içeren kopolimere ait termogram şekil 6,12'de görülmektedir.



**Şekil 6.11**Poli(TFOMMA-ko-GMA) (%50 GMA)'ya ait TGA Eğrisi

Bu kopolimer örneğinin başlangıç bozunma sıcaklığının  $325^{\circ}\text{C}$  olduğu ve %50 kütle kaybının ise  $385^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca örnek %3 civarında artıl bırakmaktadır. Diğer kopolimer örnekleri de incelendiğinde başlangıç bozunma sıcaklıklarının beklendiği üzere homopolimerlerin değerleri arasında olduğu görülmüştür. Literatürdeki birçok kopolimer örneğinde de mevcut durum gözlemlenmektedir. Bir kopolimer örneğinin termal davranış karakteristiği genellikle homopolimerinkine benzemektedir.

## 7. SONUÇ

Çalışmamızda öncelikle yan dalda flor atomları ve aril amit içeren yeni bir metakrilat monomer(TFOMMA)ve homopolimeri(poli(TFOMMA))sentezlendi. Yapılan literatür araştırmasında flor bazlı metakrilamit monomer ve polimerlerinin sentezlendiği görülmüştür. Bizim çalışmamızda ise ilk defa flor substitüe aril amit bazlı bir metakrilat sentezlenmiştir. Monomer ve polimerlerin yapısı IR ve NMR gibi spektroskopik metodlarla karakterize edilmiştir. TFOMMA monomerinin kopolimerizasyon özelliklerini incelemek üzere çeşitli bileşimlerde TFOMMA monomeri ile ticari bir monomer olan glisidilmetakrilat(GMA) monomerinin 65°C'de 1,4-dioksanda serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlendi. Kopolimer bileşimi elementel analiz yardımı ile TFOMMA monomerinde bulunan azot oranından yararlanarak belirlendi. Kopolimerlerin reaktivite oranları F-R ve K-T metodları ile tayin edildi. TFOMMA monomerinin daha reaktif olduğu bu yüzden kopolimerlerin TFOMMA yönünden zengin olduğu sonucuna varıldı. GMA monomerinin  $1/r_1$  değerine bakıldığında daha çok diğer monomeri katma eğiliminde olduğu görülmektedir.  $r_1.r_2$  değerinin sıfıra yakın olması bu kopolimerizasyon türünün seçenekli olduğunu göstermektedir. TGA eğrilerinden TFOMMAhomopolimerinin GMA homopolimerinden daha stabil olduğu görüldü. Bunun nedeni yine TFOMMAmolekülleri arasında NH gruplarından kaynaklanan hidrojen bağları olduğu söylenebilir. Ayrıca kopolimerdeki TFOMMA içeriği arttıkça beklendiği gibi kopolimerlerin termal kararlılığının arttığı görülmüştür. Elde edilen tüm sonuçların literatürdeki metakrilat kopolimeri için elde edilen gerek monomer reaktivite oranları gerekse termal kararlılık değerleri ve yorumlarıyla örtüştüğü görülmektedir.

## 8. KAYNAKLAR

- Álvarez-Martos, I., Alonso-Bartolomé, R., Hernández, V.M., Anillo, A., Costa-García, A., Alonso, F.J.G., Fernández-Abedu, M.T. (2016). Reactive and Functional Polymers Volume 100, March, 89–96.
- Akar, A. (1981). Polimer Kimyasına Giriş, İ.T.Ü, Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, 400s.
- Baysal, B.(1994). Polimer Kimyası, ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 442s.
- Beşergil, B. (2003). Polimer Kimyası, Celal Bayar Üniversitesi, Gazi Kitabevi.
- Camara, F.,Caillol, S., Boutevin, B. (2014). European Polymer Journal Volume 61, December, 133–144.
- Critchley, J.P.,Knight, G.J., Wright, W.W.(1983).Fluorine-Containing Polymers.Springer Link,87-123.
- Çelik, S.Ü.,Bozkurt, A. (2008). European Polymer Journal Volume 44, Issue 1, January, 213–218.
- Erol, İ. (1997). Siklobütan Halkası ve Mezitil İçeren 2-hidroksietilen Metakrilat Monomeri ile Bunun Homopolimer ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 47s.
- Erol, İ.(2002). 1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları İçeren 1,3,3-trisüstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Erol, İ. (2004). Wiley Periodicals, Inc. J Polym Sci Part A: Polym Chem **42**: 3157–169.

- Erol, İ., Poyraz, B., Arif Koroğlu, M. (2009). J Polym Res **16**: 19, doi:10, 1007/s10965-008-9198-y.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S. (1992). Organik Kimya, Çev: Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, Ankara, 1170 s.
- Flores-Rojas, G.G., Bucio, E., (2016),Radiation Physics and ChemistryVolume 127, October, 21–26.
- Ding, H., Tang, H., Wang, F., Zhang, H., Guo, Y., (2015). Materials and Design **88**:820–826.
- Kazancı, A.(2010).Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İnceelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Koroğlu, A.M.(2006). Yan Dalda Oksim Esteri Taşıyan Yeni Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Stirenle Kopolimerizasyonu,Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Liu, B., Wang-Lin,Y., Yee-Hing,L., Huang W., (2002), Optical Materials **21**:125–33.
- MEGEP(Meslekî Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi) Ankara (2008).
- Narasimhaswamy, T., Sumathi, S.C., Reddy, B.S.R. (1991). PolymerVolume 32, Issue **18**: 3426-3432.
- Özçakır, R.(2014). Tersiyer Amin Grubu İçeren Metakrilat Monomer ve Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyonkocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.



- Papadopoulou, S.K., Dritsas, G., Karapanagiotis, I., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C. (2010). *European Polymer Journal* **46**:202–208.
- Papadopoulou, S.K., Panayiotou, C. (2012). *Journal of Chromatography A*, **1229**: 230-236.
- Papadopoulou, S.K., Panayiotou, C.(2014). *Journal of Chromatography A*, **1324**: 207–214.
- Saçak, M. (1998). *Polimer Kimyasına Giriş*, Ankara Üniversitesi.
- Saçak, M. (2002). *Polimer Kimyası*, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi.
- Saçak, M. (2004). *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi Yayınları, 2. Baskı, 524s.
- Saçak, M.(2005).*Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi.
- Sankar, K., Rajendran, V. (2012).*Ultrasonics Sonochemistry*Volume 19, Issue 6, November, 1205–1212.
- Seong, D., Yeo, J., Hwang, S. (2016). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **36**: 251–254.
- Soykan, C., Erol, İ. (2003). Free Radical Copolymerization of [(4-Isopropyl phenyl)Oxycarbonyl] Methyl Methacrylate,*J.of Appl.Polym. Sci*,**88(9)**:2331-2338.
- Sroog, C.E. (1991). *Prog Polym Sci*, **16**:561e69.
- Şahin, B. (2014). Yan Dalda Flor İçeren Yeni Bir Stiren Monomerinin Sentezi ve N,N-Dimetilaminoetil Metakrilat ile Kopolimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyonkocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

TOP, B.R.(2004). Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Bitirme Tezi 45s.

Vijayanand, P.S.,Kato, S., Satokawa, S., Kishimoto, M.,Kojima, T. (2009). Synthesis Characterization and Thermal Properties of Homo and Copolymers Of 3,5-dimethoxyphenyl Methacrylate with Glycidyl Methacrylate,Determination of Monomer Reactivity Ratios Reactive and Functional Polymers, **69**:333-340.

Yi, F.,Yu, R., Zheng, S., Li, X., (2011).Department of Polymer Science and Engineering and State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China. Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201204, China

Yiğitalp, E.(2014). Fenolik Yapıdaki Bazı Bileşiklerin Değişik Asit Klorürlerle Esterleşme Tepkimeleri ve Oluşan Esterlerin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

## İnternet Kaynakları

- 1) <http://docplayer.biz.tr/10231540-Deney-foyleri-2015-2016-guz-yariyili.html>25/08/2016.
- 2) [http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer\\_kimyasi/polimerizasyon/radikal\\_zincir\\_polimerizasyon.html](http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/radikal_zincir_polimerizasyon.html)25/08/2016.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Türker DEVECİ

Doğum Yeri ve Tarihi : Tekirdağ-18/04/1990

İletişim(Telefon ve e-mail) : 0554 883 7196, [turkerdeveci90@gmail.com](mailto:turkerdeveci90@gmail.com)

Eğitim Durumu :

Lise : Muratlı Anadolu Lisesi 2004-2008

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi 2009-2014

Çalıştığım Kurumlar/Yılları :

Afyonkarahisar Sınav Dergisi Dershaneleri 2014-2015 Eğitim Öğretim Yılı

Afyonkarahisar Eğitimciler Kurs Merkezi 2015-2016 Eğitim Öğretim Yılı

Burak Alüminyum San. ve Tic. A.Ş. 18/07/2017-16/12/2017

Koçak Farma İlaç ve Kimya Sanayi A.Ş. 20/12/2017-...